AUG 16 1932

NEUE FOLGE · BAND 134 · HEFT 7–8

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abbonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Ausgegeben am 26. Juli 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

Roderich Graf: Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe 177

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey, W. Brandt, W. Braun und W. Schommer: Biphenylgrünfarbstoffe (Heteropolare, XVI) 188

C. H. Möllering: Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose 209

Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Rostock

Friedrich Schenck: Zur Theorie der Ringverengerung und damit verwandter Umlagerungen 215

Mitteilung aus dem Laboratorium Gebr. Hepner, Warschau

B. Hepner und S. Frenkenberg: Untersuchungen über N,N'-substituierte Pyrimidin- und Purin-Derivate. (IV. Mitteilung.) 5-Substitutionsprodukte der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure 249

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 134, Heft 7—8 Juli 1932

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 20. Mai 1932)

Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Rosenmundschen Methode auf Säurechloride heterocyclischer Reihen wurden von C. A. Rojahn und seinen Mitarbeitern[1]) durchgeführt. So gelang es ihnen, Säurechloride der Pyrazol- und der Triazolreihe in guter Ausbeute in die zugehörigen Aldehyde überzuführen. Vergebliche Versuche, Säurechloride der Pyridin- und Chinolinreihe in die Aldehyde zu verwandeln, glaubten C. A. Rojahn und J. Schulten[2]) durch eine den Katalysator in spezifischer Weise vergiftende Wirkung dieser Säurechloride erklären zu können. Letztgenannte Autoren hatten jedoch, wie aus der Beschreibung ihrer Versuche hervorgeht, statt der reinen Säurechloride hochschmelzende, in Xylol unlösliche Gemische von Säurechlorhydrat und Säurechlorid-chlorhydrat in Händen. Da die Darstellung der reinen, tiefschmelzenden, in indifferenten Lösungsmitteln leicht löslichen Pyridin-carbonsäurechloride inzwischen bekannt wurde[3]), war die Veranlassung gegeben, die Versuche jener Autoren nochmals zu wiederholen.

Aus den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß die Rosenmundsche Reaktion in der Pyridinreihe nicht allgemein anwendbar ist. Von den bisher

[1]) C. A. Rojahn u. K. Fahr, Ann. Chem. **434**, 252 (1923); C. A. Rojahn u. A. Seitz, Ann. Chem. **437**, 297 (1924); C. A. Rojahn u. H. Triloff, Ann. Chem. **445**, 296 (1925).

[2]) Arch. f. Pharm. **264**, 348 (1926).

[3]) H. Meyer u. R. Graf, Ber. **61**, 2202 (1928).

untersuchten Säurechloriden ließen sich jedoch die dichlorierten Säurechloride, von welchen als Vertreter der drei Monocarbonsäuren das 4,6-Dichlorpicolinsäurechlorid, das 5,6-Dichlornicotinsäurechlorid und das 2,6-Dichlorisonicotinsäurechlorid gewählt wurden, in guter Ausbeute in die zugehörigen Aldehyde überführen. Substitution von kerngebundenem Chlor durch Wasserstoff war in keinem Falle nachweisbar. Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die Darstellung des 2,6-Dichlor-pyridin-4-aldehyds keinerlei besondere Schwierigkeiten bereitete. Vielleicht ist das Mißlingen der Versuche von W. H. Levelt und J. P. Wibaut[1]), die bei der Hydrierung des 2,6-Dichlor- und des 2,6-Dibrom-pyridin-4-carbonsäurechlorids in Xylollösung bei 140—160° neben viel unverändertem Chlorid nur kleine Mengen der Dihalogenpyridine, die durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff entstanden waren, erhielten, auf den Zusatz von geschwefeltem Chinolin[2]) zurückzuführen, der bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen nicht angewendet wurde.

Als Nebenreaktion scheint auch in der Pyridinreihe ganz allgemein unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd Substitution der COCl-Gruppe gegen Wasserstoff stattzufinden. Aus dem bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches von der Darstellung des 5,6-Dichlorpyridin-3-aldehyds erhaltenem Vorlauf ließ sich eine Substanz isolieren, die sich nach den gefundenen Analysenwerten als Dichlorpyridin erwies. Auch aus dem 4,6-Dichlorpicolin- und dem 2,6-Dichlorisonicotinsäurechlorid bilden sich in geringer Menge neben den Aldehyden die zugehörigen Dichlorpyridine, auf deren Reindarstellung indessen wegen ihrer verhältnismäßig geringen Menge verzichtet wurde.

Einige Säurechloride, wie Nicotinsäurechlorid, 4-Chlorpicolinsäurechlorid, Isocinchomeronsäurechlorid, Dipicolinsäurechlorid reagierten unter Bildung zum Teil sehr intensiv gefärbter, schon durch den Sauerstoff der Luft veränderlicher Farbstoffe, die den Katalysator verschmierten und so die Reaktion rasch zum Stillstand brachten. Ähnlich waren die Er-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-bas. **48**, 466 (1929).
[2]) K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, Ber. **54**, 436 (1921).

scheinungen beim Chinaldinsäurechlorid. Das 2-Chlorcinchoninsäurechlorid lieferte zwar bei normaler Reaktionsdauer annähernd die berechnete Menge Chlorwasserstoff, doch wurde bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nur eine harzige Masse erhalten, aus der sich eine Substanz von den Eigenschaften eines Aldehydes bisher nicht isolieren ließ.

Aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial, so unvollständig es auch noch ist, ergibt sich mit einigem Vorbehalt der Schluß daß die Rosenmundsche Reaktion bei Pyridincarbonsäurechloriden nur dann anwendbar ist, wenn der Pyridinstickstoff durch die Anwesenheit stark negativer Substituenten, wie Chlor, soweit gesättigt ist, daß er seine Fähigkeit, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, verloren hat.

Die erhaltenen Dichlorpyridinaldehyde erwiesen sich als beständige, gut krystallisierende, mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Wasser schwer lösliche, in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, leicht lösliche Substanzen, die ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduzierten. Mit 1,4-Dioxynaphthalin lieferten sie schon in Spuren in essigsaurer Lösung nach Zugabe von konz. Salzsäure beim Erwärmen intensiv rotviolette Farbstoffe.[1]) Zu ihrer Charakterisierung wurden die Phenylhydrazone, schön krystallinische gelbe Substanzen, dargestellt. Diese lösten sich in Chromschwefelsäure mit intensiver blauer bis violetter Farbe, eine Erscheinung, welche das Phenylhydrazon des Benzaldehyds nicht zeigt.

Der 2,6-Dichlorpyridin-4-aldehyd lieferte mit 50prozent. Kalilauge glatt das von W. H. Levelt und J. P. Wibaut vergebens gesuchte 2,6-Dichlorpyridyl-4-carbinol. Auch die beiden anderen Aldehyde ließen sich in gleicher Weise leicht in die zugehörigen Alkohole überführen. Diese waren durch Umkrystallisieren leicht rein und schön krystallinisch zu erhalten, sind in Wasser schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt durchwegs höher als der der Aldehyde. Zu ihrer Charakterisierung wurden durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann ihre Benzoesäureester dargestellt.

---

[1]) H. Raudnitz u. G. Puluj, Ber. **64**, 2212 (1931).

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Alexander Weinberg**)

Die Hydrierungsapparatur glich im wesentlichen der von K. W. Rosenmund und F. Zetzsche[1]) angegebenen. Der verwendete Bombenwasserstoff wurde durch Waschen mit Kaliumpermanganatlösung und Leiten über eine glühende Kupferspirale gereinigt und mittels konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Palladium–Bariumsulfat-Katalysator wurde nach der Vorschrift von Feulgen und Behrens[2]) dargestellt.

4,6-Dichlor-pyridin-2-aldehyd

Bei erneuter Darstellung der 4,6-Dichlorpicolinsäure[3]) zeigte sich, daß durch Einhaltung der oberen Temperaturgrenze von 150° bei der Chlorierung von Picolinsäure mittels Thionylchlorid nahezu ausschließliche Bildung von Dichlorpicolinsäure erreicht wird.

10 g Dichlorpicolinsäure wurden in bekannter Weise mittels Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt. Es sei bemerkt, daß, obwohl sich die Dichlorpicolinsäure sehr rasch in Thionylchlorid löst, zur Überführung der Säure in ihr Chlorid etwa 4—5stündiges Kochen nötig ist. Das durch Vakuumdestillation gereinigte Chlorid wurde in 20 ccm über Natrium getrocknetem Xylol aufgenommen und nach Zugabe von 1 g Katalysator bei 150—160° Badtemperatur 6 Stunden lang hydriert. Nach dieser Zeit war etwa die berechnete Menge vorgelegter n-Kalilauge durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff neutralisiert. Die rötlich gefärbte Lösung wurde vom Katalysator abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und die zwischen 95—125° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Das nach kurzem Stehen fest gewordene ölige Destillat wurde mit etwa 10 ccm Petroläther am Lichtbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren und längerem Stehen bei niederer Temperatur schied sich der Aldehyd in Form rosettenartig angeordneter gelblicher, kurzer, derber

---

[1]) Ber. **51**, 580 (1918).

[2]) Ztschr. f. physiol. Chem. **177**, 225 (1928). In der angegebenen Vorschrift soll es statt „14 g Bariumchlorid“ „24 g Bariumchlorid“ heißen.

[3]) R. Graf, dies. Journ. (2) **133**, 40 (1932).

Kryställchen aus. Bei der Vakuumsublimation der vorgereinigten Substanz wurden farblose Kryställchen vom Schmp. 74° erhalten. Ausbeute etwa 4—5 g. Bei übermäßig langer Reaktionsdauer verminderte sich die Ausbeute infolge Verharzung.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, heißem Petroläther, weniger in kaltem, sehr schwer in Wasser, ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und zeigt dabei schwach stechenden, pfefferminzähnlichen Geruch. Die Lösung in konz. Salzsäure wurde durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Die Lösung in Eisessig färbte sich nach Zugabe von etwas 1,4-Dioxynaphthalin und Versetzen mit konz. Salzsäure beim Erwärmen tiefviolettrot. Der Aldehyd reduziert ammoniakalische Silberlösung schon bei gelindem Erwärmen.

0,0433 g Subst.: 3,10 ccm N (23°, 748 mm). — 0,1200 g Subst.: 0,2021 g AgCl.

$C_6H_3ONCl_2$	Ber. N	7,96	Cl	40,31
	Gef. „	8,18	„	41,66

Die bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches zwischen 70—95° übergehende, reichlich Xylol enthaltende Fraktion wurde mit konz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation eine kleine Menge eines leicht flüchtigen Öles von aromatischem Geruch, das nach einigem Stehen etwas feste Substanz ausschied. Durch Lösen in Eisessig und Versetzen mit Phenylhydrazin-chlorhydratlösung wurde beigemengter Aldehyd als Phenylhydrazon abgetrennt. Die Lösung lieferte bei der Destillation ein wenig eines gelblichen Öles, das durch nochmalige Destillation aus salzsaurer Lösung farblos erhalten wurde und alle charakteristischen Eigenschaften des 2,4-Dichlorpyridins[1]) zeigte.

4,6-Dichlor-pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon

Eine Lösung von 1 g 4,6-Dichlorpyridin-2-aldehyd in 6 ccm Eisessig wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt und kurz gelinde erwärmt. Dabei fiel das Phenylhydrazon als gelblicher, feinkristallinischer Niederschlag aus, dessen Ausfällung durch Wasserzusatz

[1]) R. Graf, Ber. 64, 24 (1931).

vervollständigt wurde. Das Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst und krystallisierte aus der mit einigen Tropfen Wasser versetzten Lösung in tiefgelben, langen Nädelchen vom Schmp. 195—197°. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure färbte sich bei Zugabe einiger Körnchen Kaliumbichromat intensiv kornblumenblau. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,0129 g Subst.: 1,78 ccm N (17°, 743 mm). — 0,1987 g Subst.: 0,2124 g AgCl.

$C_{12}H_9N_3Cl_2$	Ber. N 15,80	Cl 26,66
	Gef. „ 15,88	„ 26,44

4,6-Dichlor-pyridyl-2-carbinol

1 g des Aldehyds wurde mit 5 ccm 50prozent. Kalilauge zu einem dünnen Brei verrieben und einige Stunden sich überlassen. Die halbfeste Masse wurde in 200 ccm Wasser aufgenommen, wobei fast vollständige Lösung eintrat. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung wiederholt ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Abdunsten den Alkohol als grobkrystallinische Masse, die in Alkohol gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von Wasser feine, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 84° lieferte. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser, löslich in heißem Petroläther, sehr schwer in kaltem, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

0,0265 g Subst.: 1,84 ccm N (23°, 748 mm). — 0,1028 g Subst.: 0,1690 g AgCl.

$C_6H_5ONCl_2$	Ber. N 7,87	Cl 39,85
	Gef. „ 7,88	„ 40,66

Benzoylderivat: 0,2 g des Alkohols wurden in 1 ccm Benzoylchlorid gelöst und mit überschüssiger 10prozent. Kalilauge bis nahezu zum Verschwinden des Geruches des Benzoylchlorids geschüttelt. Das auch nach längerem Stehen nicht erstarrende benzoylierte Produkt wurde ausgeäthert. Das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbliebene Öl wurde in wenig Alkohol aufgenommen und knapp bis zur Trübung vorsichtig mit Wasser versetzt. Aus der eisgekühlten Lösung schieden sich feine Nädelchen vom Schmp. 53—54° aus, die rasch abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wurden.

0,0573 g Subst.: 2,68 ccm N (24°, 740 mm). — 0,1351 g Subst.: 0,1364 g AgCl.

$C_{13}H_9O_2NCl_2$	Ber. N 5,19	Cl 25,15
	Gef. „ 5,23	„ 24,98

5,6-Dichlor-pyridin-3-aldehyd

10 g 5,6-Dichlornicotinsäure[1]) wurden in üblicher Weise mittels Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Das fast farblose Chlorid wurde in 15 ccm Xylol aufgenommen und nach Zugabe von 1 g Katalysator 8 Stunden lang bei 160—170° Badtemperatur hydriert. Die rötlich gefärbte Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators bei 70—80° im Vakuum vom Xylol befreit und die zwischen 110—140° (Hauptmenge bei 130°) übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Das bald zu einer grobkrystallinen Masse erstarrende farblose Destillat färbte sich nach mehrstündigem Stehen intensiv rosa. Die Ausbeute an rohem Aldehyd betrug 6 g. Aus der Lösung des Rohproduktes in siedendem Petroläther schossen beim Erkalten lange, schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmp. 69—70° an. Bei der Sublimation im Vakuum wurden farblose, glänzende Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, löslich in siedendem Petroläther, heißem Wasser, sehr schwer in kaltem. Der Aldehyd ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und zeigt dabei schwach stechenden, in verdünntem Zustande angenehmen, aromatischen Geruch. Die Lösung in konz. Salzsäure wird durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Die Lösung der Substanz in Eisessig färbt sich nach Zugabe von 1,4-Dioxynaphthalin und Versetzen mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure beim Erwärmen intensiv violettrot. Die wäßrige Lösung des Aldehyds reduziert ammoniakalische Silberlösung schon bei Zimmertemperatur zu fein verteiltem Silber.

0,0354 g Subst.: 2,44 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1232 g Subst.: 0,1998 g AgCl.

$C_6H_3ONCl_2$	Ber. N 7,96	Cl 40,31
	Gef. „ 7,87	„ 40,12

2,3-Dichlor-pyridin

In gleicher Weise, wie beim 4,6-Dichlorpyridin-2-aldehyd beschrieben ist, ließ sich aus dem bei der fraktionierten Destil-

[1]) H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2212 (1928). Über neue Beobachtungen bei der Darstellung der Säure wird in anderem Zusammenhange demnächst berichtet.

lation des Reaktionsgemisches von der Darstellung des 5,6-Dichlor-pyridin-3-aldehyds übergehenden xylolhaltigen Vorlauf eine Substanz isolieren, die bei der Wasserdampfdestillation als leicht flüchtiges, schon im Kühlrohr erstarrendes Öl von eigentümlichem, scharfem Geruche erhalten wurde. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose, breite, flache Nadeln vom Schmp. 69° erhalten. Die Substanz gab keine Aldehydreaktion. Eine Mischung mit dem 5,6-Dichlor-pyridyl-3-carbinol schmolz nach vorherigem Sintern bereits bei 59° klar. Die Analysenzahlen wiesen auf das Vorliegen eines Dichlorpyridins hin, das aus dem Säurechlorid durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff entstanden war, eine Erscheinung, wie sie bereits von anderen Autoren bei der Darstellung von Aldehyden nach Rosenmund bisweilen beobachtet wurde. Das durch Zerfall der 5,6-Dichlornicotinsäure beim Erhitzen im Vakuum erhaltene 2,3-Dichlorpyridin[1]) vom Schmp. 46—47° scheint noch unrein gewesen zu sein.

0,0253 g Subst.: 1,95 ccm N (24°, 750 mm). — 0,1024 g Subst.: 0,1995 g AgCl.

$C_5H_3NCl_2$	Ber. N 9,47	Cl 47,94
	Gef. „ 9,63	„ 48,20

5,6-Dichlor-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon

Darstellung analog wie oben. Aus heißem Alkohol gelbe, kurze, flache Nädelchen vom Schmp. 158°. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem, unlöslich in Wasser. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure färbte sich nach Zugabe einiger Körnchen von Kaliumbichromat intensiv violettblau.

0,0353 g Subst.: 4,99 ccm N (20°, 750 mm). — 0,1987 g Subst.: 0,2124 g AgCl.

$C_{12}H_9N_3Cl_2$	Ber. N 15,80	Cl 26,66
	Gef. „ 16,22	„ 26,45

5,6-Dichlor-pyridyl-3-carbinol

Dargestellt aus dem Aldehyd mit 50prozent. Lauge analog dem 4,6-Dichlorpyridyl-2-carbinol. Aus schwach verdünntem

[1]) H. Meyer u. R. Graf, a. a. O.

Alkohol kugelförmig angeordnete, farblose Nädelchen vom Schmp. 76—78°. Eine Mischung der Substanz mit dem zugehörigen Aldehyd schmolz nach vorherigem Sintern bereits bei 54° klar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, etwas löslich in Wasser, schwer löslich in heißem Petroläther, sehr schwer in kaltem.

0,0305 g Subst.: 2,19 ccm N (21°, 751 mm). — 0,1214 g Subst.: 0,1946 g AgCl.

$C_6H_5ONCl_2$	Ber. N 7,87	Cl 39,85
	Gef. „ 8,23	„ 39,65

Benzoylderivat: Aus Vorigem nach Schotten-Baumann. Das nach einigem Stehen festgewordene rohe, benzoylierte Produkt wurde in heißem Alkohol gelöst und krystallisierte nach Zusatz einiger Tropfen Wasser in farblosen Nädelchen vom Schmp. 103—104°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, weniger in kaltem, fast unlöslich in Wasser.

0,0508 g Subst.: 2,21 ccm N (20°, 741 mm). — 0,1041 g Subst.: 0,1057 g AgCl.

$C_{13}H_9O_2NCl_2$	Ber. N 5,19	Cl 25,15
	Gef. „ 4,94	„ 25,12

2,6-Dichlor-pyridin-4-aldehyd

10 g feingepulverte 2,6-Dichlorisonicotinsäure[1]) wurden durch mehrstündiges Erhitzen mit 30 ccm Thionylchlorid in üblicher Weise in das Chlorid übergeführt und letzteres durch Vakuumdestillation gereinigt. Das nahezu farblose Chlorid wurde in 15 ccm Xylol aufgenommen und bei 160—170° Badtemperatur hydriert. Erst nach etwa 9stündiger Reaktionsdauer war annähernd die berechnete Menge Chlorwasserstoff abgespalten. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die rotviolette Lösung im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 115—140° (Hauptmenge bei etwa 130°) bei 12 mm Hg übergehende Fraktion erstarrte in der Kälte zu einer halbfesten krystallinischen Masse. Durch Verreiben mit kleinen Mengen Petroläther gelang es, den rohen Aldehyd von kleinen Mengen einer öligen Verunreinigung zu befreien. Die Ausbeute betrug 5—6 g. Bei der Vakuumsublimation der bei 45—46° schmelzenden Substanz bei 40° Badtemperatur wurden farblose Kry-

[1]) H. Meyer, Monatsh. 36, 734 (1915).

ställchen vom Schmp. 46—47° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, löslich in heißem Petroläther, scheidet sich daraus beim Erkalten ölig aus, sehr schwer löslich in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf und zeigt dabei intensiven, in verdünntem Zustande angenehmen aromatischen Geruch. Die Substanz reduziert mit Leichtigkeit ammoniakalische Silberlösung und gibt mit 1,4-Dioxynaphthalin in Eisessiglösung nach Zugabe von konz. Salzsäure beim Erwärmen eine intensive rotviolette Färbung.

0,0372 g Subst.: 2,58 ccm N (21°, 755 mm). — 0,1281 g Subst.: 0,2108 g AgCl.

$C_6H_3ONCl_2$	Ber. N 7,96	Cl 40,31
	Gef. „ 7,99	„ 40,71

2,6-Dichlor-pyridin-4-aldehyd-phenylhydrazon

Aus dem Aldehyd in beschriebener Weise in nahezu quantitativer Ausbeute. Aus verdünntem heißem Alkohol lange, gelbe Nädelchen vom Schmp. 157—158°. Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbte sich auf Zusatz von Kaliumbichromat intensiv purpurviolett.

0,0400 g Subst.: 5,75 ccm N (24°, 750 mm). — 0,1084 g Subst.: 0,1236 g AgCl.

$C_{12}H_9N_3Cl_2$	Ber. N 15,80	Cl 26,66
	Gef. „ 16,30	„ 26,65

2,6-Dichlor-pyridyl-4-carbinol

Aus dem Aldehyd analog wie oben. Der Alkohol schied sich beim Verdünnen des mit konz. Lauge verriebenen Aldehyds mit Wasser zum Teil sofort krystallinisch aus, der Rest wurde durch Ausäthern gewonnen. Aus verdünntem Alkohol derbe, fast farblose Nädelchen vom Schmp. 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Benzol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

0,0380 g Subst.: 2,64 ccm N (25°, 750 mm). — 0,1200 g Subst.: 0,1937 g AgCl.

$C_6H_5ONCl_2$	Ber. N 7,87	Cl 39,85
	Gef. „ 7,85	„ 39,94

Benzoylderivat: Das feste rohe, benzoylierte Produkt bildete, aus heißem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Wasser krystallisiert,

farblose Nädelchen vom Schmp. 119—120°. Löslich in heißem Alkohol, weniger löslich in kaltem, fast unlöslich in Wasser.

0,0389 g Subst.: 1,83 ccm N (22°, 740 mm). — 0,1175 g Subst.: 0,1193 g AgCl.

$C_{13}H_9O_2NCl_2$	Ber. N 5,19	Cl 25,15
	Gef. „ 5,30	„ 25,70

Versuche zur Darstellung von Aldehyden aus anderen Pyridin- und Chinolin-carbonsäure-chloriden

Nicotinsäurechlorid: 5 g thionylchloridfreies Nicotinsäurechlorid vom Schmp. 15—16°, 15 ccm Xylol, 0,5 g Katalysator, bei 150° bis 160° hydriert. Die Chlorwasserstoffentwicklung war äußerst schwach und wurde auch bei nochmaliger Katalysatorzugabe nicht intensiver. Nach etwa 8 stündiger Reaktionsdauer wurde die stark verfärbte Lösung im Vakuum fraktioniert und lieferte im wesentlichen nur das unveränderte Säurechlorid. Der erwartete Pyridin-3-aldehyd konnte auch nicht in Form seines bereits bekannten Phenylhydrazons gefaßt werden.

4-Chlorpicolinsäurechlorid: Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen wie oben. Der Versuch wurde bereits nach $1^1/_2$ stündiger Reaktionsdauer abgebrochen, nachdem sich das Einleitröhrchen infolge Ausscheidung eines anscheinend feinkrystallinischen schwarzblauen Niederschlages wiederholt verstopft hatte und nur etwa 5 ccm vorgelegter n-Kalilauge neutralisiert worden waren. Die intensiv kornblumenblaue Xylollösung enthielt im wesentlichen nur das unveränderte Säurechlorid. Bei kurzem Stehen an der Luft verfärbte sich die Lösung rotbraun.

Dipicolinsäurechlorid: Die Lösung färbte sich ohne wesentliche Chlorwasserstoffentwicklung bald rotbraun und schied ein dunkles Harz aus.

Isocinchomeronsäurechlorid: Nach kurzer Zeit erfolgte intensive Grünfärbung der Lösung ohne wesentliche Chlorwasserstoffentwicklung. Die grüne Farbe der Lösung ging beim Stehen an der Luft in Braunrot über.

Chinaldinsäurechlorid: Die Lösung färbte sich ohne bemerkenswerte Chlorwasserstoffentwicklung intensiv violett.

2-Chlor-chinolin-4-carbonsäurechlorid: Nach 8stündiger Reaktionsdauer hatte sich annähernd die berechnete Menge Chlorwasserstoff entwickelt. Da bei der Vakuumdestillation der Xylollösung völlige Zersetzung des Rückstandes eintrat, wurde versucht, den vermutlich gebildeten Aldehyd aus der Xylollösung durch Ausschütteln mit konz. Salzsäure zu isolieren. Aus der salzsauren Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser oder Natriumacetatlösung in ansehnlicher Menge eine braune, harzige Masse aus, aus der sich jedoch weder durch Wasserdampfdestillation, noch durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol bisher eine definierbare Substanz isolieren ließ.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Biphenylgrünfarbstoffe

(Heteropolare, XVI)[1]

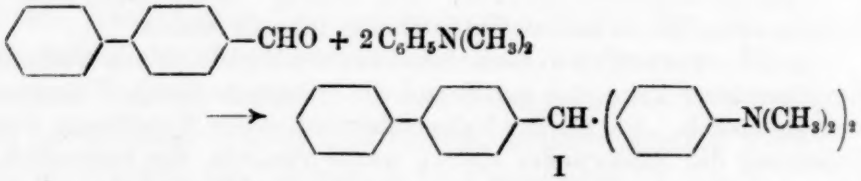
Von **W. Dilthey, W. Brandt, W. Braun** und **W. Schommer**

(Eingegangen 8. Juni 1932)

In der vorliegenden Arbeit ist ein Analogon der vor 55 Jahren von Otto Fischer ausgeführten Synthese des Benzaldehydgrüns behandelt insofern, als an Stelle von Benzaldehyd 4-Phenylbenzaldehyd (Biphenylaldehyd) auf Dimethylanilin zur Einwirkung kommt. Sie bietet daher experimentell wenig Neues. Theoretisch liefert sie einen Beitrag über die Wirkung eines Phenylkerns in Farbionen, die im allgemeinen den Erfahrungen entspricht, die man hierüber gesammelt hat, in einer Beziehung jedoch eine recht interessante Abweichung offenbart hat.

Der Farbstoff aus Biphenylaldehyd und Dimethylanilin sei als Biphenylgrün A, der dem Brillantgrün entsprechende aus Diäthylanilin als Biphenylgrün B, die aus Methyl-benzyl- bzw. Äthylbenzylanilin erhältlichen als Biphenylgrün C bzw. D bezeichnet. (Vgl. Tab. 3, die auch die Formeln enthält.)

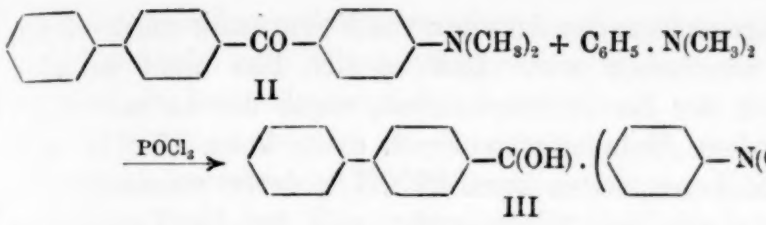
Die Herstellung von Biphenylgrün A aus Biphenylaldehyd über das Methan I:



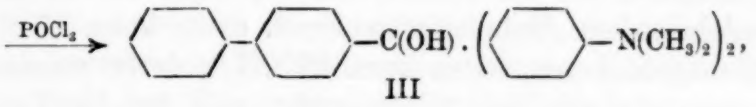
I

bietet nichts Bemerkenswertes. Der Farbstoff kann aber auch durch Kondensation von 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylketon (II) und Dimethylanilin mittels Phosphoroxychlorids erhalten werden:

[1] XV. Mitteilung: Ber. 65, 95 (1932).



II



III

wobei lediglich das Carbinol (III) erwartet wurde, aber merkwürdigerweise außerdem nicht unbeträchtliche Mengen des Methans (I) entstanden. Da der Farbstoff leichter nach der als erste beschriebenen Methode erhalten wird, wurde die Ursache dieser Methanbildung noch nicht näher erforscht.

Die Farbe der Biphenylgrünfarbstoffe

Die Grundfarbe aller dieser Farbstoffe ist grün, und zwar reiner grün, d. h. weniger blaustichig als Malachitgrün und Brillantgrün.

Die folgende Tab. 1 bringt eine Übersicht zum Vergleich von Malachitgrün mit Biphenylgrün A und Brillantgrün mit Biphenylgrün B.

Tabelle 1[1])

Perchlorate	Farbe in Äthylalkohol	Maximum der I. Bande in mμ	Maximum der II. Bande
Malachitgrün	blaugrün	λ 624,0	—
Biphenylgrün A	grün (blaustichig)	626,0	456,4
Brillantgrün	blaugrün (grünstichiger als Malachitgrün)	630,0	—
Biphenylgrün B	grün (gelbstichiger als Biphenylgrün I)	632,0	455,0

Die maximale Absorption wurde mit einem Zeissschen Gitterspektroskop gemessen. Um genau vergleichen zu können, wurde die Absorption der Perchlorate[2]) von Malachitgrün und Brillantgrün ebenfalls gemessen, wobei sich zeigte, daß die

[1]) Formeln vgl. Tab. 3, S. 195.

[2]) Vgl. W. Dilthey u. R. Dinklage, Ber. 62, 1834 (1929); dies. Journ. 129, 24 (1931).

Absorption gegenüber den Angaben von Formánek um 2—3 mμ nach Rot verschoben war. Daß es sich hier nicht um eine Besonderheit der Perchlorate handelt, ergab die Aufnahme der Handelsmarken Malachitgrün kryst. extra konz. 25 S.E. und Brillantgrün kryst., extra konz. 27 S.E.[1]), deren maximale Absorption, wie aus Tab. 2 hervorgeht, mit der der Perchlorate übereinstimmt. Da der Apparat bei der Einstellung auf bekannte Spektrallinien keine Anomalie zeigte, ist der Grund der Abweichung noch unbekannt. Die Beurteilung der relativen Verlagerung der Absorptionsmaxima, die durch die verschiedenen Gruppen herbeigeführt wird, wird hierdurch jedoch nicht beeinträchtigt.

Tabelle 2

Lösungsmittel: Äthylalkohol	Formánek	Perchlorat[2])	Handelsware
Malachitgrün	λ 621,0	624,2	624,1
Brillantgrün	627,5	629,7	630,3

Vergleicht man die Farben von Malachitgrün und Biphenylgrün A, so ergibt sich für unser Auge ein ziemlich bedeutender bathochromer Effekt, indem Biphenylgrün I ein reines Grasgrün vorstellt, in welchem der blaue Ton des Malachitgrüns fast ganz verschwunden ist. Vergleicht man nun aber spektroskopisch, so sieht man, daß die Lage der Hauptbande des Biphenylgrüns bei λ626,0 nur um 2 mμ gegenüber derjenigen des Malachitgrüns (624,0) verschoben ist. Diese geringe Verschiebung kann den nicht unbedeutenden Farbsprung unmöglich allein erklären, denn Brillantgrün (630,0), das in der Nuance nur wenig vom Malachitgrün (624,0) abweicht, weist ihm gegenüber eine Bandenverschiebung von 6 mμ auf. Der relativ bedeutende bathochrome Effekt des p-ständigen Phenylkerns findet vielmehr seine hauptsächliche Erklärung durch die Verschiebung einer zweiten Bande, die beim Malachitgrün ebenso wie beim Brillantgrün hauptsächlich noch im unsichtbaren Spektralgebiet[3]) liegt, beim Biphenylgrün jedoch fast

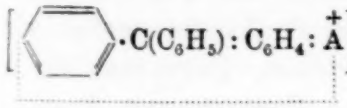
[1]) Die Farbstoffe verdanken wir der Freundlichkeit der I. G. Farbenindustrie, Werk Ürdingen.

[2]) Dargestellt nach W. Dilthey u. R. Dinklage, a. a. O.

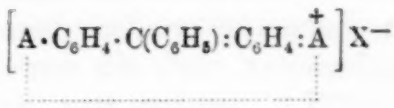
[3]) Vgl. z. B. K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 17 (1925).

ganz ins sichtbare Gebiet vorgerückt erscheint. Man könnte somit versucht sein, diese übrigens wesentlich schwächere und erst bei größerer Konzentration erscheinende zweite Bande mit der Aldehydkomponente, die Hauptbande jedoch mit den alkylierten Anilinresten in Verbindung zu bringen. Hierfür würde sprechen, daß der Ersatz von Methyl durch Äthyl in den Aminogruppen auch in der Biphenylreihe (wie bei Malachitgrün–Brillantgrün) eine Verschiebung von 6 mμ nach Rot mit sich bringt.

Man erinnert sich hierbei, daß von verschiedenen Seiten[1]) die zweite wesentlich schwächere Bande des Malachitgrüns, die bei der von uns angewandten Konzentration nicht meßbar war, mit dem Phenylrest in Verbindung gebracht wird. Hierfür spricht auch nach unseren Erfahrungen beim Biphenylgrün manches. Wenn aber diese Erscheinung unzweifelhaft auf das Vorhandensein konjugierter Systeme zurückgeführt wird, so geht dies wohl viel zu weit. Einen solch tiefen Einblick in die Farbstoffmolekeln zu haben, kann doch wohl niemand behaupten. Es ist gewiß richtig, daß ein sogenanntes konjugiertes System einen besonderen Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt. Der Versuch Burawoys, solche konjugierten Systeme ganz allgemein als für die Farbe so ausschlaggebend hinzustellen, daß sie in den Formeln allenthalben zu skizzieren seien, ist didaktisch als gescheitert zu betrachten, weil der Begriff eines konjugierten Systems unter dem Zwange seiner umfassenden Anwendung in so verschiedenem Sinne gehandhabt werden muß, daß man die Thielesche Theorie kaum wiedererkennt. Um dies zu zeigen, seien aus der Fülle der Burawoyschen[2]) Formeln nur folgende fünf[3]) wiedergegeben (u, v, w, y, z).



u)

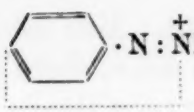


v)

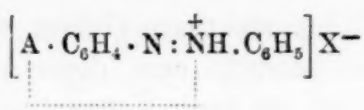
[1]) Vgl. A. Burawoy, Ber. 64, 473 (1931).

[2]) A. Burawoy, a. a. O. S. 468, Formeln Nr. 19—22.

[3]) Weitere Arten von „konjugierten Systemen" ergeben die Formeln der Nitrophenolate, Nitrocarbeniate usw.

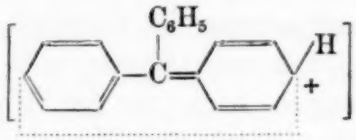


w)



y)

$A = Z \cdot B—N(CH_3)_2$



z)

Hier fällt zunächst auf (u, w), daß die Enden eines konjugierten Systems in einen Benzolkern hineinreichend angenommen werden. Dies widerspricht meines Erachtens der Thieleschen Lehre, da in einem Benzolkern alle Partialvalenzen abgesättigt sind. Die von Burawoy als Endpunkt gekennzeichnete p-Stellung hat keine freie Partialvalenz, wie ja auch niemals eine Addition in solcher Weise an das System hat realisiert werden können. Es wäre somit ebenso richtig bzw. unrichtig, eine der beiden o-Stellungen mit der punktierten Linie zu kennzeichnen. Immerhin handelt es sich hier, wenn auch nur formal, um ein konjugiertes System, indem zwei doppelt gebundene Atome in geradzahliger Kette miteinander verknüpft werden. Dies ist in Formel v) aber keineswegs mehr der Fall. Setzen wir für A z. B. $—N(CH_3)_2$, so wird auf der einen Seite zwar ein doppelt gebundenes (weil chinoid aufgefaßtes) N-Atom, auf der anderen Seite jedoch ein einfach gebundenes N-Atom betroffen. Zählt man die Atome der Kette ab, so ergibt sich eine ungerade Zahl. Um ein konjugiertes System handelt es sich also gar nicht mehr. Hier bedeutet die punktierte Linie nichts anderes als die Kennzeichnung zweier Endgruppen eines chinoid-benzoiden, d. h. merichinoiden Systems im Sinne von Willstätter und Piccard. In Formel y) endlich bezeichnet die Punktlinie weder ein konjugiertes, noch ein merichinoides System. Setzt man für A $—N(CH_3)_2$, so hat man den neuesten Versuch zur Formulierung der Dimethylaminoazobenzolsalze vor sich, der, abgesehen vom konjugierten System, zur Kehrmannschen Formel zurückfindet.

Eine vierte Art konjugierten Systems, in welchem das eine Ende sogar an ein nicht doppelt gebundenes C-Atom eines

Benzolkerns verlegt wird, stellt die Formulierung eines Triphenylmethyl-Ions (z) vor.[1]) Das hier punktierte System ist weder konjugiert, noch merichinoid, sondern wäre als merichinolid[2]) zu kennzeichnen, wenn dies noch einen Sinn hätte. Damit wären nach Burawoy auf Grund von allein maßgeblichen optischen Messungen im Triphenylcarbeniumion alle drei Phenylreste voneinander verschieden! Dabei genügt als Erklärung der eigentümlichen Wirkung eines konjugierten Systems, wenn es wirklich vorhanden ist, der Hinweis, daß in ihm alle paarweise auftretenden Einzelchromophore in gleichem, also verstärkendem Sinne auf ein heteropolares Hauptchromophor wirken können. Dies ist auch dann der Fall, wenn sich in konjugierten Systemen intramolekulare Dipole herausbilden. Die optische Wirkung eines konjugierten Systems allein ist aber so gering, daß sie mit derjenigen eines Salzwerdens gar nicht verglichen werden kann. Ein konjugiertes System mag einen farbigen Körper erzeugen können — den „Farbstoff" macht erst der Dipol.

Bei dieser Gelegenheit sei auf einen immer wiederkehrenden Irrtum hingewiesen, dem auch Burawoy verfällt, wenn er meint, die von uns befürwortete Carbeniumformel nehme ihren Ausgangspunkt in der Entwicklung von der Rosenstiehlschen Formel. Nichts ist unrichtiger als dies. Das Wesen der Carbeniumformel ist der Ausdruck der Salznatur in der Formel (jetzt endlich fast allgemein anerkannt), während Rosenstiehl seine Formel klar und deutlich als „Etherchlorhydrique", d. h. als Salzsäureester bezeichnet. Der Irrtum geht vermutlich auf A. v. Baeyer[3]) zurück, der, obwohl er wohl der erste war, der ausdrücklich erkannt hat, daß „die Färbung durch die Salzbildung hervorgerufen wird und verschwindet, wenn die Verbindung aufhört, ein Salz zu sein", doch nicht den Unterschied zwischen seiner Carboniumformel

---

[1]) A. Burawoy, Ber. **64**, 1641 (1931), Formel XV.

[2]) Auch ist nicht einzusehen, weshalb von z) nach u) und v) eine Polverlagerung eintreten soll. Ist die chinolide Formel für die auxochromfreien Salze richtig, so müßte sie es auch für die Farbstoffe selbst sein. Vgl. Recsei, Ber. **60**, 2382 (1927); ferner W. Dilthey u. R. Wizinger, dies. Journ. [2] **118**, 347 (1928).

[3]) A. v. Baeyer, Ber. **38**, 1156 (1905).

und der Rosenstiehlschen Esterformel hervorhob, sondern beide Formeln in Parallele setzte, vielleicht, weil auch er den Unterschied unpolar–polar damals noch nicht genügend stark empfand und nur den Gegensatz zur chinoiden Formel hervorheben wollte. Damit wird natürlich das Verdienst von Rosenstiehl, gezeigt zu haben, daß in den einsäurigen Farbsalzen von Fuchsin, Krystallviolett, Malachitgrün usw. der negative Rest mit keinem der vorhandenen N-Atome verbunden sein kann, was kurz darauf von Miolatti bestätigt wurde, nicht berührt.

Heute müssen wir sagen: Der ionoiden Salzformel gebührt das Primat aller Farbsalzformulierungen, sie kann nicht so nebenbei aus unpolaren chinoiden oder chinoliden Formen hergeleitet werden. Von ihr ausgehend führt kein vernünftiger Weg zur chinoiden oder chinoliden Form. Die scheinbar entgegenstehenden Experimente von Gomberg und Cone[1]) sind als intramolekulare Umlagerungen zu deuten. Hierbei können ionoide oder nichtionoide Zwischenstufen durchlaufen werden — die Tatsache der Umlagerung an und für sich kann aber nicht als Beweis für die eine oder andere Zwischenstufe gelten. Noch in keinem Falle — weder bei unsubstituierter noch bei substituierter p-Stellung — ist es meines Wissens gelungen, eine chinolide Zwischenstufe zu fassen, denn auch die von Gomberg und Cone erhaltenen Isomeren der Carbinole, denen die Formel

[2])

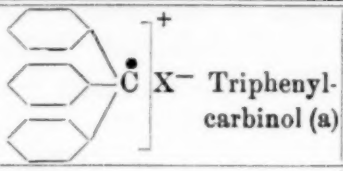
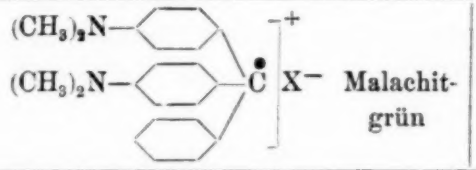
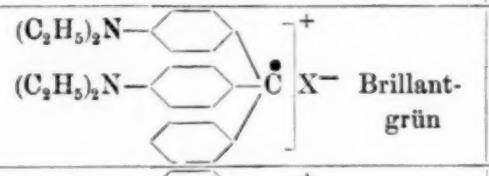
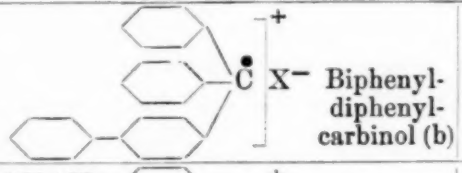
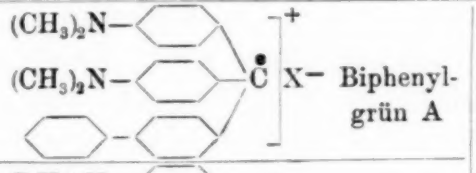
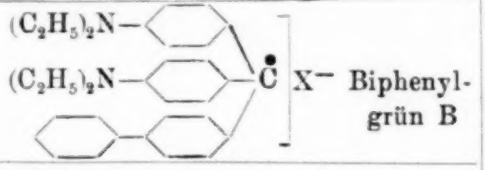
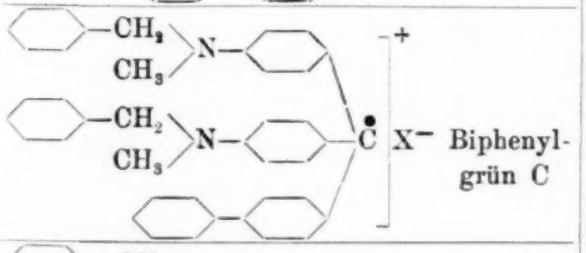
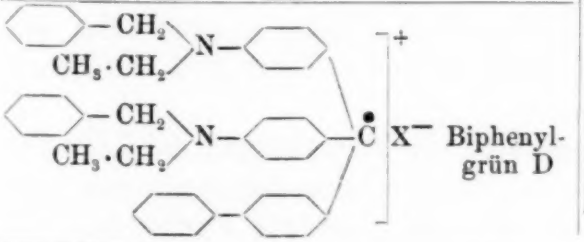
beigelegt wird, sind einfache Carbonylhydrate und stellen keinen Beweis dar für die Beteiligung des p–C-Atoms an der Bildung der Salze, aus denen sie durch Hydrolyse entstanden sind.

Die Halochromie des Biphenylgrüns

Von besonderem Interesse ist das Studium der Farberscheinungen, die Biphenylgrün und seine Homologen in konzentrierteren Säuren aufweisen und ein Vergleich mit den Salzfarben der auxochromfreien Carbinole und denen von Malachit- und Brillantgrün, da sich hier eine wesentliche Abweichung von den bisher gültigen Regeln ergibt.

[1]) Gomberg u. Cone, Ber. 42, 406 (1909).
[2]) Ber. 40, 1878 (1907); Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1577 (1916).

Tabelle 3. Farbe in konz. Schwefelsäure

 Triphenylcarbinol (a)	in konz. H_2SO_4 [1]): gelb
 Malachitgrün	in konz. H_2SO_4: gelb; +30%ig. Oleum: keine Veränderung. Beim Verdünnen der H_2SO_4-Lösg. mit Eisessig: zunächst orangerot, dann blaugrün
 Brillantgrün	H_2SO_4 konz.: gelb + Eg.: rot + H_2O: grün (blaustichig)
 Biphenyldiphenylcarbinol (b)	H_2SO_4 konz.: rot (orangestichig) nach 24 Stunden gelb
 Biphenylgrün A	H_2SO_4 konz.: blaustichig violett wie $KMnO_4$; + Oleum: rot (orangestichig). Beim Erhitzen (etwa 140° bis 150°) rot (orangestichig) wie in Oleum bzw. wie Carbinol (b) in H_2SO_4. + Eg.: rot (orangestichig), ähnlich Carbinol (b) in H_2SO_4. + H_2O: erst noch rot, dann grün. Die Unterschiede der vier Farbstoffe sind sehr gering (vgl. Tab. 4)
 Biphenylgrün B	
 Biphenylgrün C	
 Biphenylgrün D	

[1]) Spez. Gew. = 1,836 = 93% H_2SO_4.

Während bei Malachit- und Brillantgrün die Lösungen in konz. Schwefelsäure sich in der Farbe von derjenigen des Triphenylcarbinols nicht unterscheiden, haben wir es in der Biphenylgrünreihe bei allen untersuchten Derivaten mit sehr abweichendem Verhalten zu tun. Alle Biphenylgrüne lösen sich nämlich in konz. Schwefelsäure mit blaustichig violetter Farbe, die von einer wäßrigen Kaliumpermanganatlösung äußerlich nicht zu unterscheiden ist, während das Biphenyl-di-phenylcarbinol sich mit orangestichig roter Farbe auflöst. Erst bei Zugabe von Oleum wird die violette Farbe der Biphenylgründerivate in konz. Schwefelsäure nach orangerot verändert. Dieselbe Veränderung tritt ein beim Erhitzen der violetten Schwefelsäurelösungen auf etwa 140—150°. In beiden Fällen hat jedoch insofern eine tiefgehende Veränderung stattgefunden, als die erhitzten Lösungen beim Abkühlen den violetten Ton nicht wieder zurückgewinnen, ebenso wie die mit Oleum versetzten Lösungen beim Verdünnen keine violette Zwischenstufe mehr aufweisen. Vollständige Zersetzung ist aber in beiden Fällen nicht eingetreten, da beim Verdünnen mit Essigsäure und Wasser und Abstumpfen mit schwachem Alkali die grüne Farbe der einsäurigen Salze wieder erscheint. Dabei ist es auffällig, daß die scharfe Farbabstufung, die sich beim Verdünnen der Schwefelsäurelösungen von Malachit- und Brillantgrün mit

gelb	orangerot	grün
3-säurig	2-säurig	1-säurig

ergibt, hier nicht vorhanden ist, da die orangerote Farbe in oleumhaltiger Schwefelsäure beim Verdünnen mit Eisessig sich kaum ändert bis zur grünen Farbe des einsäurigen Salzes.

Sehr scharf und stark sind die Farbumschläge beim Verdünnen der nicht erhitzten, violetten Lösungen der Biphenylgrünfarbstoffe in konz. Schwefelsäure mit Eisessig. Hierbei entsteht zunächst eine orangestichig rote Stufe, die sich in der Nuance von derjenigen in Oleum kaum unterscheidet und die erst bei starkem Verdünnen bzw. Abstumpfen der Säure in Grün übergeht.

Die folgende Tab. 4 zeigt die Verschiebung der Lage der Absorptionsmaxima bei abnehmender Säurekonzentration.

Wenn schon es ganz klar ist, daß die Farbe der einsäurigen Salze grün ist — dies beweist die grüne Farbe der

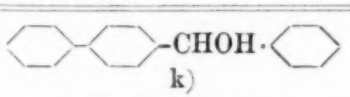
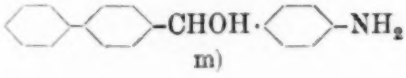
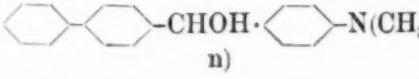
Tabelle 4

	Farbe in konz. H_2SO_4	Verdünnt mit Eisessig–Wasser	Viel Wasser
Biphenylgrün A	blaustichig violett $\lambda = 563{,}5$	rot λ 476	grün λ 626, 456,4
Biphenylgrün B	blaustichig violett $\lambda = 572$	rot λ 478	grün λ 632, 455

analysierten Perchlorate — und man wohl annehmen darf, daß in den stark sauren, orangestichig-roten Lösungen zweisäurige Salze vorliegen, ist eine Erklärung für den Farbsprung von Rot nach Violett mit konz. Schwefelsäure zu geben, vor der Hand unmöglich. Da anzunehmen ist, daß beide Dimethylaminogruppen in konz. Schwefelsäure durch Salzbildung als Auxochrome ausgeschaltet werden, wäre als Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure das orangestichige Rot der Lösung des Biphenyl-di-phenyl-carbinols zu erwarten gewesen, also eine hypsochrome Wirkung durch Säurekonzentration. In Wirklichkeit ist das Gegenteil der Fall, es tritt ein bathochromer Effekt von Rot nach Violett auf.

Abgesehen davon, daß dieser anomale Farbwechsel bei allen Biphenylgrünfarbstoffen gleich ist, also jedenfalls nicht zufällig ist, konnte dasselbe Phänomen auch bei zwei anderen Biphenylderivaten dem 4′-Amino- und 4′-Dimethylaminophenyl-4-biphenylcarbinol beobachtet werden.

Tabelle 5

	Farbe in H_2SO_4 konz.
 k)	Rot (Ablauf schwach violettstichig)
 m)	Zuerst rein violett. Die betupften Kryställchen, die nicht sofort in Lösung gingen, werden rasch blau-grün. Die violette Lösung geht bald in beständiges Blau über
 n)	Zuerst blaustichig violett, dann wie m). Lösung wird rasch blau (grünstichig)

Diese Anomalie[1]) erscheint übrigens nicht auf Biphenylderivate beschränkt, da 4′-Amino- und 4′-Dimethylamino-4-

[1]) Sie wird noch weiter untersucht.

methoxychalkone in konz. Schwefelsäure bei längeren Wellen absorbieren als das auxochromfreie Anisalacetophenon.[1])

Hydrolysenbeständigkeit

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Basizität von Malachitgrün und Brillantgrün einerseits und den neuen Biphenylgrünen andererseits.

Zu diesem Zweck stellten wir uns von allen Farbstoffperchloraten wäßrige Lösungen gleichmolarer Konzentration her und beobachteten die Zeit bis zum Verblassen bzw. Ausscheiden der in Wasser stets unlöslichen Carbinolbase.

Tabelle 6
Vergleich der Farbe und Basizität der Perchlorate

Perchlorate	A. $^1/_{50\,000}$ Mol. Perchlorat in 1000 ccm Wasser	B. $^1/_{500\,000}$ Mol. Perchlorat in 1000 ccm Wasser
Malachitgrün	Blaugrün. Lösung bleibt klar	Schwach blaugrün
Brillantgrün	Blaugrün (grünstichiger als Malachitgrün). Lösung bleibt klar	Schwach blaugrün (nur wenig grünstichiger als Malachitgrün)
Biphenylgrün A	(Blaustichig) grün (viel grüner als Malachitgrün). Lösung trübt sich bald. Nach 4 Tagen ist die Carbinolbase in hellgrünen Flocken ausgefallen, während die Lösung schwach blaugrün gefärbt ist	Ganz schwach blaustichig grün. Intensität geringer als die des Malachit- und Brillantgrüns. Nach 4 Tagen ganz farblos
Biphenylgrün B	Grün (ohne jeden blauen Ton). Intensiver als Malachitgrün. Lösung trübt sich nach 2 Tagen	Schwach grün. Intensität fast gleich der des Malachitgrüns. Nach 4 Tagen ganz farblos
Biphenylgrün C	Grün (ganz schwach blaustichig). Intensität wie Malachitgrün. Lösung trübt sich ganz schwach nach 3 Tagen	Recht farbschwach. Nach 4 Tagen ganz farblos
Biphenylgrün D	Grün (schwach blaustich.). Intensität wie Malachitgrün. Trübung wie bei III	Recht farbschwach. Nach 4 Tagen ganz farblos

[1]) Vgl. W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer, dies. Journ. [2] **124**, 85 (1930).

In der Tab. 6 sind unter A. Lösungen aufgeführt, die $^1/_{50000}$ Mol. Farbstoffperchlorat — mit 10 ccm Aceton in Lösung gebracht — im Liter enthalten und deren Farbintensität so groß ist, daß im 1 Liter-Kolben eine Durchsicht nicht mehr möglich ist, was bei allen sechs Farbstoffen in etwa gleichem Ausmaße der Fall ist, so daß also in den Farbintensitäten keine großen Unterschiede vorliegen.

Anders jedoch in der Hydrolysenbeständigkeit. Schon die unter A. angeführten Lösungen der Biphenylgrüne erweisen sich durch baldigen Beginn von Carbinolabscheidung als weniger hydrolysenbeständig als gleich konz. Lösungen von Malachitgrün und Brillantgrün. Noch deutlicher wird dies bei den unter B. angeführten 60fach verdünnteren Lösungen, die bei Malachit- und Brillantgrün einen schwachen, aber deutlichen und dauerhaften blaugrünen Ton haben, während alle Biphenylgrüne sehr viel schwächer farbige Lösungen geben, die nach 4 Tagen sämtlich farblos geworden sind.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß ein in 4-Stellung der Benzaldehydkomponente des Malachit- und Brillantgrüns eingeführter Phenylkern auf die Salzfarbe bathochrom, auf die Hydrolysenbeständigkeit aber abschwächend wirkt.

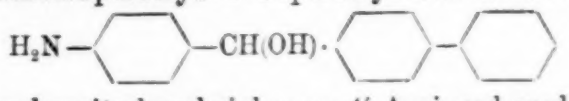
Die Lösung aller Farbstoffe der Biphenylgrünreihe in konz. Schwefelsäure ist blaustichig violett und stimmt mit der orangeroten Farbe des zugrunde liegenden auxochromfreien Biphenyl-di-phenyl-carbinols nicht überein.

Alle Biphenylgrünfarbstoffe färben die Faser in besonders schönen grasgrünen Tönen an.

Der I. G. Farbenindustrie, insbesondere Herrn Dr. Finkelstein, danken wir herzlichst für die Überlassung einiger Farbstoffe sowie für die Ausführung von Färbeversuchen.

Versuchsteil

4'-Aminophenyl-4-biphenyl-carbinol (B.),



3,5 g des bereits beschriebenen 4'-Aminophenyl-4-biphenylketons wurden in 200 ccm Methylalkohol mit 20 g Zinkstaub

und 20 g festem Natriumhydroxyd 6 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Zusatz von Wasser fällt aus dem Filtrat farblose Nadeln, die bei 189—190° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst sie zuerst violett, bei längerer Einwirkung oder beim Erhitzen blau. Die blaue Lösung wird beim Verdünnen orangerot. Eisessig löst die Substanz zunächst farblos, auch Zusatz geringer Menge Salzsäure läßt die Lösung noch farblos, beim Erwärmen oder Zusatz konz. Säuren wird die Lösung bald orangerot. Ausbeute 3 g.

0,1138 g Subst.: 0,346 g CO_2, 0,0656 g H_2O. — 0,2158 g Subst.: 8,75 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{19}H_{17}ON$	Ber. C 82,87	H 6,22	N 5,0
	Gef. „ 82,92	„ 6,45	„ 4,8

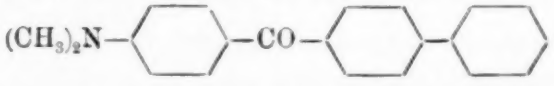
Diacetylderivat. Durch Kochen des Aminobiphenylphenylcarbinols mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man nach Reinigen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 157—158°. Die Halochromie war dieselbe, wie die des Carbinols.

0,1616 g Subst.: 0,4542 g CO_2, 0,0846 g H_2O.

$C_{23}H_{21}O_3N$	Ber. C 76,84	H 5,89
	Gef. „ 76,66	„ 5,85

Es darf angenommen werden, daß die zweite Acetylgruppe die OH-Gruppe verestert hat.

4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton (B.),



60 g Biphenyl und 60 g Dimethylaminobenzoylchlorid in 500 g Nitrobenzol wurden allmählich mit 150 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 2 Stunden Einwirkung wurde bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung auf dem Wasserbad erhitzt (1 Stunde). Nach Zersetzen mit Eis wurde das Nitrobenzol abgeblasen und der zurückbleibende dunkle Harzkuchen mit Ligroin extrahiert. Schließlich wurde das Produkt noch aus Alkohol umkrystallisiert und so in gelben, bei 127—128° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure orangestichig gelb lösen. Ausbeute 35 g.

0,109 g Subst.: 0,3339 g CO_2, 0,062 g H_2O. — 0,0868 g 3,5 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{21}H_{19}ON$	Ber. C 83,68	H 6,36	N 4,65
	Gef. „ 83,55	„ 6,36	„ 4,7

Pikrat. Aus der alkoholischen Lösung des Dimethylaminoketons mit Pikrinsäure; kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Gelborange Krystalle, die bei 159—160° (u. Z.) schmelzen.

0,0973 g Subst.: 0,2192 g CO_2, 0,0365 g H_2O. — 0,104 g Subst.: 9,7 ccm N (18°, 746 mm).

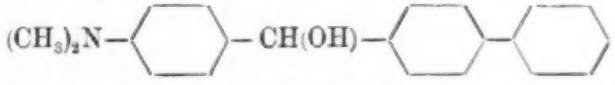
$C_{27}H_{22}O_8N_4$	Ber. C 61,11	H 4,18	N 10,57
	Gef. „ 61,43	„ 4,2	„ 10,74

Oxim. Durch 7stündiges Erhitzen des Ketons mit Hydroxylamin, bis mit Wasser aus der farblosen, alkoholischen Lösung nur noch farbloses Produkt ausfiel. Das Oxim wurde, aus Benzol umgelöst, in farblosen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt und zwischen 225 und 230° lag. Ausbeute 60% d. Th.

0,0484 g Subst.: 0,1412 g CO_2, 0,028 g H_2O. — 0,0569 g Subst.: 4,2 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{21}H_{20}ON_2$	Ber. C 79,7	H 6,37	N 8,86
	Gef. „ 79,56	„ 6,47	„ 8,67

4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylcarbinol,



Die Reduktion des Dimethylaminoketons geschah genau so wie voranstehend bei dem Aminoketon beschrieben; sie war nach 5 Stunden beendet. Das isolierte Carbinol wurde aus Ligroin in farblosen Krystallen erhalten, die bei 139—141° schmelzen. Ihre Salzfarbe in konz. Schwefelsäure ist zuerst violett, beim Stehen oder leichten Erwärmen blau. Beim Verdünnen wird die blaue Lösung rot. Ausbeute 89% d. Th.

0,1212 g Subst.: 0,3706 g CO_2, 0,0784 g H_2O. — 0,133 g Subst.: 5,25 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{21}H_{21}ON$	Ber. C 83,12	H 7,0	N 4,6
	Gef. „ 83,39	„ 7,23	„ 4,59

4-Phenylmalachitgrün (Biphenylgrün A) 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-carbinol (Carbinolbase des Biphenylgrüns)

1. Darstellung der Carbinolbase des Biphenylgrüns durch Kondensation von 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton mit Dimethylanilin

Eine Mischung von 15 g Dimethylanilin, 3,5 g 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton und 10 g Phosphoroxychlorid wurde 8 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad in einem Kolben mit Steigrohr erhitzt. Die Lösung wurde bald dunkelgrün und erstarrte beim Erkalten zu einer zähflüssigen Schmiere. Diese wurde mit heißem Wasser in einen größeren Kolben gespült und dann alkalisch gemacht, wobei sie sich wieder entfärbte. Als das Dimethylanilin restlos mit Wasserdampf abgeblasen worden war, blieb ein schmutziggelbes Produkt zurück, das aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die einheitlich aussehenden, weißen Krystalle erwiesen sich als ein Gemenge zweier Produkte, von denen das eine in Äther unlöslich, das andere in Äther löslich war. Der in Äther lösliche Teil wurde als Carbinolbase identifiziert, während der andere Teil die zugehörige Leukobase, nämlich 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan, war. Es muß also im Reaktionsgemisch eine teilweise Reduktion der Carbinolbase zur Leukobase stattgefunden haben. Die Menge der isolierten Leukobase betrug über 50% der erwarteten Carbinolbase. Rein dargestellt wurde die Farbbase auf diesem Wege nicht, jedoch war das aus ihr dargestellte Perchlorat mit dem Perchlorat der Farbbase, die auf anderem Wege[1]) dargestellt wurde, identisch.

2. Darstellung der Carbinolbase durch Oxydation von 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan

19 g reine Leukobase[2]) wurden in 100 ccm 2n-Salzsäure gelöst und mit 1000 ccm Wasser verdünnt. Unter Eiskühlung und Turbinieren wurden hierzu im Verlaufe von 1 Stunde 11 g Bleidioxyd in 150 ccm Wasser gegeben. Die grüne Lösung wurde, als die Oxydation beendet war, so lange mit einer Lö-

[1]) Vgl. die folgende 2. Darstellungsweise.
[2]) Vgl. S. 204.

sung von Natriumsulfat in Wasser versetzt, bis keine Fällung von Bleisulfat mehr eintrat, und dann filtriert. Das Filtrat wurde in der Kälte mit so viel Ammoniak versetzt, bis es eben entfärbt war und die Carbinolbase in schwach grün gefärbten Flocken ausfiel. Diese wurden sofort mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Chlorcalcium getrocknet, eingeengt, und der Rest des Äthers wurde im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb ein schwach grün gefärbtes Produkt, das, in Ligroin von 40—50° gelöst, geringe Schmieren zurückließ. Von diesen wurde das Ligroin abgegossen, aus dem in einer Kältemischung die Carbinolbase allmählich ausfiel als weißes, feinkrystallines Pulver, das schon durch die Säuredämpfe der Luft sich grün färbte. Besonders gegen Alkalien war es sehr empfindlich, denn es färbte sich mit ihnen beim Erwärmen braun. Die Ausbeute des aus Ligroin umkrystallisierten Produktes betrug 16 g = 81% d. Th. Der Schmelzpunkt lag bei 145°, und die Halochromie in konz. Schwefelsäure war violett.

0,1126 g Subst.: 0,3404 g CO_2, 0,0750 g H_2O. — 0,1018 g Subst.: 6,0 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{29}H_{30}ON_2$ (M.-G. 422,25)	C 82,42	H 7,16	N 6,63
	„ 82,45	„ 7,45	„ 6,84

Perchlorat des Biphenylgrüns

8 g Carbinolbase wurden in Benzol gelöst und mit 25 prozent. Überchlorsäure ausgeschüttelt. Dabei fiel eine dunkelgrüne Schmiere aus, die sich zusammenballte, und, im Exsiccator getrocknet, rot wurde. Aber schon beim Anhauchen, Befeuchten mit Wasser usw. färbte sie sich wieder grün infolge Hydrolyse der Überchlorsäure, die von den Dimethylaminogruppen getragen wird. Das trockene Präparat, zur Reinigung etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbad mit Äther und einigen Tropfen Alkohol gekocht, verlor hierbei seine Schmieren und wurde feinpulverig. Um es umzukrystallisieren, wurde es in 500 ccm Eisessig in der Hitze gelöst, mit 1 Liter Wasser verdünnt und nochmals zur klaren Lösung aufgekocht. Nach einer Nacht hatte sich das Perchlorat in grünen, schillernden Krystallen abgeschieden, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute des reinen Perchlorats, das bei 222°

unter Zersetzung schmolz und sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löste, betrug 3,5 g = 38% d. Th.

0,1274 g Subst.: 0,3232 g CO_2, 0,0692 g H_2O. — 0,1498 g Subst.: 7,1 ccm N (18°, 752 mm). — 0,0726 g Subst.: 0,0208 g AgCl.

$C_{29}H_{29}O_4N_2Cl$ (M.-G. 504,70)	Ber. C 68,95	H 5,79	N 5,55	Cl 7,02
	Gef. „ 69,19	„ 6,07	„ 5,50	„ 7,08

Dieses Perchlorat ist demnach ein wasserfreies Salz.

Chlorid des Biphenylgrüns

11 g Leukobase wurden in 62 ccm 2 n-Salzsäure gelöst und mit 6,4 g Bleidioxyd oxydiert. Es wurde so 1 Liter grüne Farbstofflösung erhalten, aus der beim Aussalzen mit Kochsalz der Farbstoff in grünen Flocken ausfiel. Das erhaltene Produkt war fast kochsalzfrei. Es gelang leider nicht, den Farbstoff grobkrystallin zu erhalten, sondern nur als ein feinkrystallines Pulver, das starken rotbraunen Oberflächenglanz besitzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aceton und Essigester und bildet damit intensiv grüne Lösungen.

4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan (Leukobase des Biphenylgrüns)

1. Darstellung durch Reduktion des 4'-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-carbinols

2 g des aus 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton und Dimethylanilin erhaltenen Rohprodukts, das sowohl Carbinolbase als auch schon Leukobase enthält, wurden in 60 ccm Eisessig gelöst. Zu der kochenden Lösung wurde in kleinen Portionen Zinkstaub gegeben, bis die grüne Lösung nahezu entfärbt war. Sie wurde dann filtriert und aus ihr die Leukobase mit Wasser gefällt. Diese wurde abfiltriert, getrocknet und gründlich mit Äther ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wurden weiße Krystalle erhalten, die mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr zeigten und bei 191° schmolzen. Die Ausbeute des in Benzol und Ligroin leicht löslichen, in Alkohol und Äther unlöslichen Produktes war fast quantitativ.

0,0985 g Subst.: 0,3086 g CO_2, 0,0680 g H_2O. — 0,1096 g Subst.: 6,65 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{29}H_{30}N_2$ (M.-G. 406,25)	Ber. C 85,66	H 7,44	N 6,89
	Gef. „ 85,45	„ 7,72	„ 7,02

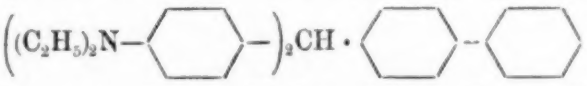
2. Darstellung durch Kondensation von Biphenylaldehyd mit Dimethylanilin

5 g Biphenylaldehyd wurden in 15 g Dimethylanilin gelöst, mit 10 g Phosphoroxychlorid versetzt und 8 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich eine zähe, hellgrüne Gallerte gebildet, die mit warmer Natronlauge in einen großen Kolben gespült wurde. Als diese Lösung dann ganz alkalisch gemacht und das Dimethylanilin durch Wasserdampfdestillation entfernt worden war, blieb ein brauner Rückstand zurück, der getrocknet und mit Äther ausgewaschen wurde, wobei er fast weiß wurde. Die Ausbeute des aus Alkohol und Benzol umkrystallisierten Produktes, das bei 191° schmolz, betrug 12,5 g = 98% d. Th.

Dieses und das nach der voranstehenden Methode gewonnene Produkt waren identisch, denn ihr Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Kondensation von 4-Biphenylaldehyd mit Diäthylanilin (B.)

Leukobase des 4-Phenylbrillantgrüns (Biphenylgrün II),



Eine Lösung von 5 g Biphenylaldehyd in 15 g Diäthylanilin wird nach vorsichtigem Zusatz von 10 g Phosphoroxychlorid 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abtreiben des Diäthylanilins mit Wasserdampf und Reinigung mit Äther erhielt man aus Benzol-Alkohol umgelöst, farblose Blättchen vom Schmp. 143—144°. Ausbeute 8 g.

Bei einem zweiten Versuch wurde nach ganz gleicher Aufarbeitung eine konstant bei 132° schmelzende Leukobase erhalten, die erst nach Impfen mit einer Spur des bei 143° schmelzenden Leukokörpers nun ebenfalls bei 143° schmolz. Vermutlich sind beide Substanzen dimorph, denn Lösungsmittel haftet beiden nicht an. An der Luft färben sich beide leicht grünlich.

0,3016 g Subst.: 0,9434 g CO_2, 0,2223 g H_2O. — 0,1483 g Subst.: 7,95 ccm N (23,5°, 767,5 mm).

$C_{33}H_{32}N_2$	Ber. C 85,66	H 8,28	N 6,06
	Gef. „ 85,33	„ 8,25	„ 6,2

4-Biphenyl-di-(4'-diäthylaminophenyl)-carbinol

Carbinolbase des 4-Phenylbrillantgrüns
(Biphenylgrün B)

3 g Leukobase wurden in 20 ccm 2 n-Salzsäure gelöst, mit 200 ccm Wasser verdünnt und dann bei 0° und Turbinieren während einer Stunde mit einer wäßrigen Aufschlämmung von 4 g einer 45 prozent. Bleidioxydpaste versetzt. Das in Lösung gegangene Blei wurde mit wäßriger Natriumsulfatlösung gefällt und dann die Carbinolbase mit Ammoniak eben ausgeflockt. Nach sofortigem Ausäthern konnte das Carbinol aus Benzin in fast farblosen, bei 148° schmelzenden Krystallen erhalten werden, die sich in konz. Schwefelsäure blaustichig violett lösen. (Bezüglich der übrigen Lösungsfarben vgl. die Tabelle.) Ausbeute 0,7 g.

0,1208 g Subst.: 6,05 ccm N (22°, 770 mm).

$C_{33}H_{38}N_2O$ Ber. N 5,86 Gef. N 5,87[1])

Perchlorat (Formel vgl. Tab. 3)

2 g Carbinolbase wurden in 20 ccm Benzollösung mit 70 prozent. Überchlorsäure geschüttelt, wobei sich eine rote Masse (zweisäuriges Salz) abschied. Nach mehrmaligem Umfällen aus Eisessig mit Äther wurden dunkelgrüne glänzende Kryställchen erhalten, die gegen 205° schmolzen und sich über 212° zersetzen. Ausbeute 1,4 g. Die Lösungsfarbe in 93 prozent. Schwefelsäure ist blaustichig violett. Beim Verdünnen mit Eisessig oder Wasser wird die Farbe zunächst rot, dann grün, bei Zusatz von wenig 30% Oleum schlägt die violette Farbe noch Orangerot um.

0,1085 g Subst.: 4,8 ccm N (19°, 760 mm.)[2]) — 0,1396 g Subst.: 0,0366 g AgCl.

$C_{33}H_{37}O_4N_2Cl$	Ber. N 5,0	Cl 6,32
	Gef. „ 5,17	„ 6,48

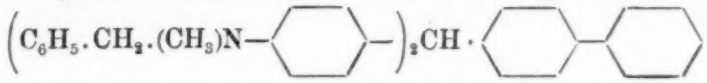
Nach Trocknungsversuchen ist das Salz wasserfrei.

---

[1]) Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Blank, Bonn.

[2]) Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Wisfeld, Bonn.

4-Biphenyl-di-(4'-Benzylmethylaminophenyl)-methan,



Die Kondensation von Biphenylaldehyd mit Benzyl-methylanilin erfolgte entsprechend den voranstehend beschriebenen und verlief ebenso. Die Aufarbeitung geschah mit Aceton. Die Leukobase wurde in farblosen, bei 113° schmelzenden Krystallen erhalten. Sie färbt sich an der Luft leicht grünlich.

0,1176 g Subst.: 0,3807 g CO_2, 0,0726 g H_2O. — 0,1008 g Subst.: 4,6 ccm N (25°, 763 mm).

$C_{41}H_{38}N_2$	Ber. C 88,21	H 6,86	N 5,02
	Gef. „ 88,29	„ 6,91	„ 5,23

4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-methylaminophenyl)-carbeniumperchlorat

Biphenylgrün C (Formel Tab. 3)

Zur Herstellung dieses Salzes wurde zunächst durch Oxydation der Leukobase in Acetonlösung mittels Bleidioxyds in üblicher Weise die Carbinolbase bereitet und diese als Rohprodukt in Benzollösung mit 70 prozent. Überchlorsäure durchgeschüttelt.

Das grüne Salz wurde wiederholt in heißem Eisessig bei Gegenwart überschüssiger Überchlorsäure (bis zu Rotfärbung) aufgenommen und mit heißem Wasser, wobei die Farbe in Grün umschlug, gefällt. Man erhielt so glänzende, rötlich schillernde Kryställchen, die gegen 200° unter Zersetzung schmolzen. Das Perchlorat war nach Trocknungsversuchen wasserfrei.

0,1355 g Subst.: 5,0 ccm N (17°, 771 mm).[1]) — 0,2252 g Subst.: 0,0505 g AgCl.

$C_{41}H_{47}N_2O_4Cl$	Ber. N 4,26	H 5,4
	Gef. „ 4,43	„ 5,55

4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-äthylaminophenyl)-methan,

Auch hier geschah die Kondensation von Biphenylaldehyd mit Benzyl-äthylanilin wie oben beschrieben. Die Reinigung

[1]) Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Plum, Bonn.

der Leukobase erfolgte durch Umlösen aus Benzin-Alkohol. Farblose Nadeln vom Schmp. 97°.

0,1212 g Subst.: 4,9 ccm N (18°, 771 mm).[1])

$C_{43}H_{42}N_2$ Ber. N 4,78 Gef. N 4,81

Carbeniumperchlorat (Biphenylgrün D, Formel Tab. 3)

Die Oxydation der Leukobase und die Überführung der nicht isolierten Carbinolbase in das Perchlorat erfolgten wie oben angegeben. Die Reinigung aus heißem Eisessig und Wasser ergab grüne, glänzende Kryställchen, die gegen 210° unter Zersetzung schmolzen. Das Salz mußte durch längeres Trocknen von wenig anhaftendem Eisessig befreit werden.

0,128 g Subst.: 0,0274 g AgCl.

$C_{43}H_{41}N_2O_4Cl$ Ber. Cl 5,2 Gef. Cl 5,3

[1]) Die Analyse verdanken wir Frl. Leonhard, Bonn.

Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose

Von C. H. Möllering

(Eingegangen am 13. Juni 1932)

Schwefelsäureester der Cellulose — und zwar ein Tri- und Tetraester — sind von Traube[1]) und Mitarbeitern durch Einwirkung getrockneten SO_3-Gases auf Cellulose dargestellt worden. Gebauer-Füllnegg und Mitarbeiter[2]) haben bei Versuchen, Cellobiose als Zwischenstufe des Celluloseabbaus in größerer Ausbeute zu gewinnen, den von Claisson[3]) früher beschriebenen Monochlorglucosetetraschwefelsäureester durch Umsetzung von Cellulose mit Chlorsulfonsäure erhalten. Weitere Mitteilungen Gebauer-Füllneggs[4]) berichten über Pyridinsalze eines Trischwefelsäureesters der Cellulose, die durch Sulfonierung von Pyridin mit Chlorsulfonsäure und Eintragen von Cellulose in die Pyridinsulfonsäure hergestellt wurden.

Die Anwendung von Fluorsulfonsäure zur Gewinnung definierter organischer Körper ist von Steinkopf[5]) gezeigt worden, wobei sich besonders in der aromatischen Reihe eine große Anzahl sehr beständiger Verbindungen ergaben. Beim Auflösen von Cellulose in hochkonzentrierter Salzsäure und nach Entfernung der Salzsäure durch Silbercarbonat fanden Willstätter[6]) und Zechmeister[7]) eine Reihe von mit Alkohol fällbarer Fraktionen, von denen Cellotetrose und Cellotriose bestätigt wurden. Nach Schlubach[8]) löst getrockneter

[1]) Ber. **61**, 754 (1928).
[2]) Monatsh. **50**, 324 (1928).
[3]) Dies. Journ. [2] **20**, 18 (1879).
[4]) Ber. **61**, 2000 (1928). Journ. Americ. chem. Soc. **52**, 2849 (1930).
[5]) Dies. Journ. [2] **117**, 1 (1927).
[6]) Ber. **62**, 722 (1929).
[7]) Ber. **64**, 854 (1931).
[8]) Angew. Chem. **45**, 245 (1932).

100prozent. Chlorwasserstoff unter geeigneten Bedingungen Cellulose quantitativ zu niedrig molekularen Glucoseanhydriden auf. Eine Anhydrisierung der Cellulose zu Cellan hat Helferich[1]) bei der Einwirkung wasserfreier Flußsäure gefunden und durch Darstellung eines Acetylcellans erhärtet. Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose sind dagegen Untersuchungen nicht bekannt geworden. Einer Anregung von Herrn Prof. Dr. Steinkopf folgend wurden orientierende Versuche auf diesem Gebiet angestellt.

Trägt man Cellulose unter guter Kühlung in etwa die 3—4fache Menge Fluorsulfonsäure ein, so erfolgt eine — anfangs schnell, gegen Ende langsamer verlaufende — vollständige Auflösung der Cellulose zu einer dicklichen, braunen, fast klaren Flüssigkeit. Um das bei dieser Reaktion gebildete Cellulosederivat zu identifizieren, wurden zahlreiche Wege eingeschlagen, ohne daß es leider gelang, den Körper zu identifizieren bzw. seine Konstitution sicherzustellen. Das in der überschüssigen Fluorsulfonsäure gelöste Reaktionsprodukt gibt beim Eintragen in Wasser eine vollständig klare, gelblich gefärbte Lösung saurer Reaktion von angenehm mostartigem Geruch. Aus der Menge des zur Neutralisation verbrauchten Alkali kann auf die Bildung eines Cellulosefluorsulfonsäureesters geschlossen werden. Die beobachteten besonderen Schwierigkeiten bei der Isolierung des Körpers sind nachstehend näher erörtert.

Versuche: In einem Platintiegel werden in 18 g Fluorsulfonsäure unter guter Kühlung 5 g entfettete, gewaschene und bei 105° getrocknete Cellulose (Watte) eingetragen. Innerhalb $^1/_2$ Stunde wird eine dunkelbraune Lösung von hoher Viskosität erhalten. Die Lösung ist bei Feuchtigkeitsabschluß einige Zeit beständig, jedoch färbt sie sich nach 24 Stunden tiefschwarz; ein Zeichen, daß Zersetzung eintritt.

Eine derart hergestellte Lösung wurde in verschlossenem Eisengefäß 5 Tage bei Temperaturen unter — 50° aufbewahrt. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur war die Lösung unverändert, insbesondere waren keine Krystalle abgeschieden. Bei gleichen Bedingungen wirkt Chlorsulfonsäure ganz anders

[1]) Ann. Chem. **476**, 150 (1929).

auf Cellulose ein: die restlose Auflösung von 3 g Cellulose in 14 g Chlorsulfonsäure erfolgt erst in etwa 1—2 Tagen, nach 3 Tagen sind aber schon die ersten abgeschiedenen Krystalle des Monochlorglucosetetraschwefelsäureesters festzustellen. Letzterer Ester kann ohne vorherige Isolierung leicht acetyliert und das Acetylierungsprodukt isoliert werden.[1]) Das Reaktionsprodukt aus Fluorsulfonsäure und Cellulose hingegen gibt bei Anwendung verschiedener Acetylierungsmittel und Variierung der äußeren Bedingungen kein isolierbares Acetylprodukt, vielmehr zerstört die überschüssige Fluorsulfonsäure sehr rasch jedes Acetylierungsmittel.

Unter Annahme eines Cellulosetri- bzw. eines -tetrafluorsulfonsäureesters wurden äquivalente Mengen Fluorsulfonsäure und Cellulose zusammengebracht. Eine quantitative Umsetzung wurde nicht erreicht, da die Cellulose — sowohl Watte wie Filtrierpapier — an den Benetzungsstellen stark aufquoll und eine vollständige Durchtränkung des Materials auch im Vakuum verhindert wurde. Mit Benzolsulfofluorid oder Nitrobenzol verdünnte Fluorsulfonsäure durchtränkt die Cellulose vollständig, jedoch tritt infolge der Verdünnung auch nach zehn- und mehrtägiger Einwirkungszeit keine quantitative Umsetzung ein. Wird ein derartiges Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen, so bleibt neben einer hellbraunen, stark sauren Lösung, die umgesetzten Ester enthält, der weitaus größere Teil der Cellulose als krümelige, teilweise angegriffene Masse zurück.

Es wurden zu einer Lösung von 5 g Cellulose in 18 g Fluorsulfonsäure Benzolsulfofluorid bzw. Nitrobenzol zugegeben, eine Ausfällung des Esters trat nicht ein. Auch mit anderen Lösungsmitteln konnten weder Fraktionen ausgeschüttelt noch Fällungen bewirkt werden.

Daß jedoch Fluorsulfonsäure nicht lediglich eine Depolymerisation der Cellulose zu wasserlöslichen Abbauprodukten (Glucoseanhydriden) bewirkt, sondern daß tatsächlich Esterbildung eintritt, ist aus den nachfolgenden Beobachtungen zu schließen. Eine wäßrige Lösung, erhalten durch Eintragen des Reaktionsgemisches von 5 g Cellulose und 20 g Fluorsulfonsäure in etwa 100 ccm Wasser, verbraucht zu ihrer Neu-

[1]) Monatsh. 50, 326 (1928).

tralisation eine bestimmte Menge Alkali. Fluorsulfonsäure reagiert mit Kalilauge in den Stufen:

$$HSO_3F + KOH = KSO_3F + H_2O \quad (1)$$

$$KSO_3F + 2KOH = K_2SO_4 + KF + 2H_2O. \quad (2)$$

Nach (1) und (2) werden für 20 g Fluorsulfonsäure 33,66 g KOH bzw. 120 ccm 5n-KOH-Lösung verbraucht. Die vorliegende Lösung verbraucht jedoch nur 57,5 ccm 5n-KOH-Lösung, was einer an die Cellulose gebundenen Menge von 12,1 g Fluorsulfonsäure entspricht. Unter Zugrundelegung eines Trifluorsulfonsäureesters binden 5 g Cellulose 9,75 g Fluorsulfonsäure, bzw. als Tetrafluorsulfonsäureester 12,4 g Fluorsulfonsäure. Obwohl hieraus auf das Vorliegen eines Gemisches von hauptsächlich Tetrafluorsulfonsäureesters und geringer Menge Triesters geschlossen werden kann, besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei hauptsächlicher Bildung des Tetraesters dessen Fluorgruppe durch Alkali unter Bildung des entsprechenden Kalisalzes des Cellulosetetraschwefelsäureesters abgespalten wird. Rein rechnerisch lassen sich leider diese Umsetzungen auch deshalb nicht verfolgen, weil die überschüssige Fluorsulfonsäure durch Hydroxyl nur zu einem Teil nach Gleichung (2) zerfällt, und so auch die Bildung der sehr beständigen Alkalisulfofluoride möglich ist.

Es wurden deshalb Wege gesucht, um die überschüssige Fluorsulfonsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Bei der Dialyse der sauren wie auch der mit Kalilauge neutralisierten Lösung konnte eine Anreicherung des Celluloseesters nicht erzielt werden. Nach den Versuchen von Biltz[1]) und Haller[2]) diffundieren auch organische Farbstoffe, die mehrere Sulfogruppen enthalten, durch Membrane, während die entsprechenden Farbstoffe ohne diese hydrophilen Gruppen nicht diffundieren.

Traube[3]) entfernte bei seinen Versuchen die überschüssige Schwefelsäure durch Behandlung der wäßrigen Lösung mit Bleicarbonat, Abfiltrieren des gebildeten Bleisulfates und Zersetzen des in kleinen Mengen gebildeten Bleisalzes des Cellu-

---

[1]) Kolloid-Ztschr. 8, 266 (1911).
[2]) Kolloid-Ztschr. 36, 86 (1925).
[3]) Ber. 61, 756 (1928).

loseschwefelsäureesters durch Schwefelwasserstoff. Die Trennung mittels Erdalkalisalzen schied nach Traubes Beobachtungen aus, da der Ester deutlich fällungsverhindernde Eigenschaften aufweist. Gleiche Feststellungen wurden auch für den vorliegenden Fluorsulfonsäureester getroffen. Aber auch die Fällung mit Bleicarbonat führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, da wohl der Teil der überschüssigen Fluorsulfonsäure, der in Schwefelsäure und Fluorwasserstoff zerfällt, durch Bleicarbonat ausgefällt wird; gleichzeitig wird aber eine entsprechende Menge Bleisulfofluorid gebildet, das in Wasser gelöst bleibt. Die filtrierten Niederschläge von Bleisulfat und Bleifluorid enthalten beträchtliche Mengen des Celluloseesters adsorptiv gebunden; das Filtrat enthält den Ester, geringe Mengen seines Bleisalzes und erhebliche Mengen Bleisulfofluorid. Offenbar ist das Gleichgewicht:

$$HSO_3F + H_2O \rightleftharpoons HF + H_2SO_4$$

von ausschlaggebendem Einfluß, denn bei Verdünnung des Filtrates mit Wasser fällt erneut Bleisulfat aus. Durch die Behandlung mit Bleicarbonat wurde unter ziemlichen Verlusten nur eine Anreicherung des Esters erzielt. Es wurden z. B. 5 g in 18 g Fluorsulfonsäure gelöste Cellulose in 100 ccm Eiswasser gegeben und mit 35 g Bleicarbonat versetzt. Der entstandene Niederschlag ist schwach bräunlich gefärbt; Blei, Fluor und Schwefel sind darin nachweisbar, beim Trocknen findet teilweise Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung statt. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und von den beträchtlichen Mengen Bleisulfid abfiltriert. Das Filtrat reagiert danach stark sauer und verbrauchte zur Neutralisation 34,4 ccm 5n-Kalilauge. Rückschlüsse aus dem Alkaliverbrauch lassen sich nicht ziehen, da der Anteil des durch das Bleisulfat adsorptiv gebundenen Esters nicht bestimmbar ist. Die neutralisierte Lösung wurde im Vakuum bei 40—50° eingeengt; höhere Temperaturen mußten vermieden werden, da die Lösung dann sehr rasch wieder sauer wurde. Aus der auf etwa 50 ccm eingeengten Lösung fiel beim Abkühlen auf 0° C 6,8 g eines schwach gelblich gefärbten kristalloiden Pulvers aus.

Auf diesem Wege gewonnene Niederschläge sind in Wasser leicht löslich; die Lösung schäumt stark und erhöht die Netz-

fähigkeit. Durch Fällung mit Äthylalkohol wurden aus ihr eine Reihe Fraktionen gewonnen und analysiert. Nach Trocknen auf Tonteller und im Vakuum wurden Schwefel-, Kalium- und Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Fraktionen bestimmt. Kalium wurde in einer großen Anzahl Bestimmungen zwischen 13,3 und 13,8% gefunden, Schwefel übereinstimmend zu 20,5%; die Werte der Kohlenstoffbestimmung schwanken zwischen 3,5 und 4,0%, bei diesen geringen Mengen konnte die Bestimmung jedoch nicht sehr zuverlässig ausgeführt werden. Mikrobestimmungen konnten nicht ausgeführt werden. Auch die üblichen Fluorbestimmungsmethoden versagten, ebenso die von Kurtenacker[1]) angegebene und von Davies[2]) für organische Sulfofluoride erprobte Methode der Titration mit Aluminiumchloridlösung, da bei der vorliegenden Substanz der Indikatorumschlag zu langsam erfolgte.

Unter Berücksichtigung der Analysenwerte und auf Grund der Beobachtungen kann angenommen werden, daß in den gefällten Fraktionen ein Gemisch von Kaliumsulfofluorid mit dem Kalisalz eines Celluloseschwefelsäureesters vorliegt, und daß beide ungefähr gleiche Wasserlöslichkeit haben. Versuche mit anderen Fällungsmitteln ergaben keine besser deutbaren Resultate. Die Bildung eines Fluorcelluloseschwefelsäureesters bzw. eines Kalisalzes bleibt hypothetisch. Die Fällung der überschüssigen Fluorsulfonsäure mit Nitron wurde nicht versucht. Andere Methoden zur Reindarstellung der Verbindungen konnten nicht gefunden werden.

---

[1]) Ztschr. analyt. Chem. **82**, 211 (1930).
[2]) Journ. Chem. Soc. **53**, 2106 (1931).

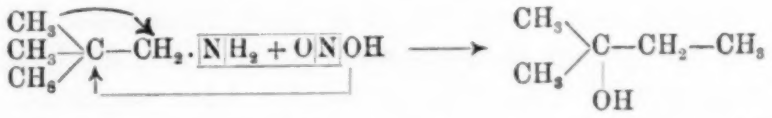
Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Rostock

Zur Theorie der Ringverengerung und damit verwandter Umlagerungen[1])

Von **Friedrich Schenck**

(Eingegangen am 15. Juni 1932)

A. Unter den Umlagerungserscheinungen verdienen die Ringverengerungen besonders deshalb Interesse, weil die verschiedensten Theorien aufgestellt wurden, um den Reaktionsverlauf plausibel zu machen, aber keine dieser Theorien völlig befriedigt. Die Ringverengerungen stellen meist nur spezielle Fälle sonst auch bekannter Umlagerungen vor. Damit eine solche eintreten kann, muß die reaktionsfähige Gruppe direkt am Ring haften; ist sie dagegen um ein Kohlenstoffatom vom Ringe entfernt, so kann der Ring erweitert werden. Nach der bekannten Linnemannschen Reaktion[2]) geht zum Beispiel das Tertiärbutylmethylamin unter Wanderung eines Methyls in das Dimethyl-äthyl-carbinol über[3]):



Sind aber zwei der Methyle zu einem Ringe geschlossen, so kann man Ringerweiterung beobachten. Das Cyclopropylmethylamin geht unter der Einwirkung der salpetrigen Säure

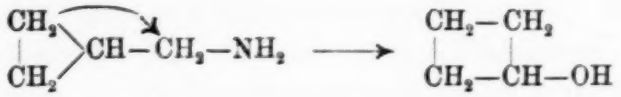
---

[1]) Habilitationsschrift, Rostock, Juni 1931.

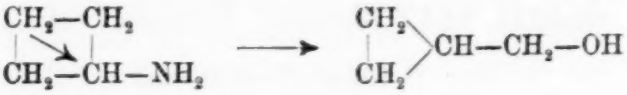
[2]) Vgl. darüber eine Zusammenstellung von Wolff, Ann. Chem. **394**, 28 (1912); Linnemann, Ann. Chem. **144**, 129 (1867); **161**, 43 (1872); **162**, 3 (1872); Ber. **10**, 1111 (1877); V. Meyer, Ber. **9**, 535 (1876); Ber. **10**, 130 (1877).

[3]) Freund, Lenze, Ber. **24**, 2152 (1891).

wenigstens teilweise ganz analog obiger Reaktion in Cyclobutanol über[1]):



Haftet die Aminogruppe direkt am Ring, so tritt wieder entsprechend der oben angeführten Reaktion Ringverengerung ein. Cyclobutylamin liefert Cyclo-propyl-carbinol[2]):



Man sieht, daß es sich um eine allgemein gültige Reaktion handelt. Ähnliche Beispiele ließen sich für die Retropinakolinumlagerung, Pinakolinumlagerung und andere Umlagerungen auffinden. Ringverengerung und Ringerweiterung sind also nur spezielle Fälle sonst auch gültiger Umlagerungsreaktionen. Da bei allen diesen Reaktionen die Wanderung des Radikals von einem Kohlenstoffatom zum nächst benachbarten geht, ist zu vermuten, daß in allen Fällen wohl ähnliche Ursachen die Umlagerungen hervorrufen und daß alle diese Reaktionen im Grunde genommen einander nahe verwandt sind. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, daß bei den Ringverengerungen und Ringerweiterungen die Zahl der Ringglieder fast ausnahmslos nur um ein Glied vermindert oder vermehrt wird.

Trotzdem schon sehr viel über diese Reaktionen bekannt geworden ist, gelingt es noch immer nicht recht, die Ursachen der Umlagerungen ganz klar zu legen. Auch empfindet man es als Mangel, daß für die verschiedenen einander sehr ähnlichen Reaktionen kein einheitliches Schema gebraucht wird, das alle diese Umlagerungen genügend zu erklären vermag.

Ein ausgezeichnetes Material, die Ringverengerungen mittels salpetriger Säure näher zu studieren, läßt sich

---

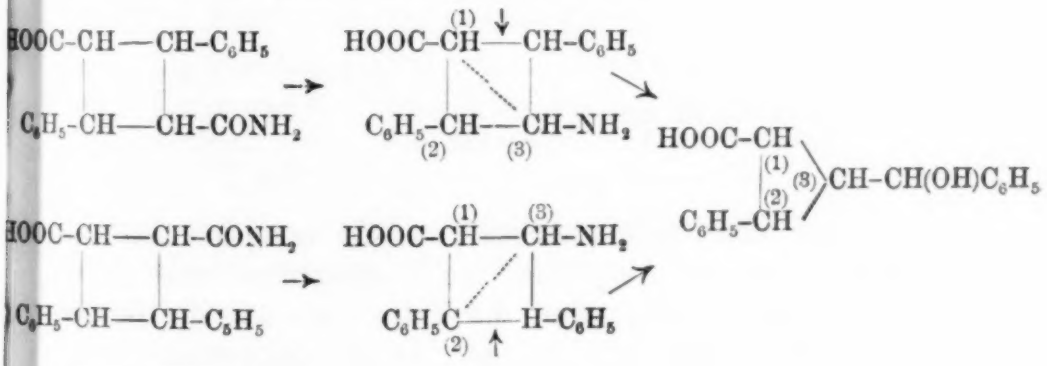
[1]) Demjanoff, Journ. Russ. Physik.-Chem. Ges. **39**, 1077 (1907); Ber. **40**, 4393 (1907).

[2]) Demjanoff, Ber. **40**, 4961 (1907).

durch Hofmannschen Abbau aus den Amidsäuren der Truxill- und Truxinsäuren, die dank der sorgfältigen Untersuchungen von Stoermer in großer Zahl bekannt geworden und weitgehend in ihrer Konstitution und Konfiguration aufgeklärt sind, gewinnen. Die so erhaltenen Aminosäuren[1]) sind natürlich wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit den Truxill- und Truxinsäuren ihrer Konfiguration nach auch bekannt. Gelingt es, die Konstitution und Konfiguration der durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Nitrosylbromid aus diesen Aminosäuren hervorgehenden ringverengerten Säuren einwandfrei zu klären, so muß damit die Möglichkeit gewonnen werden, durch Vergleich der Stellung der Gruppen am Ringe vor und nach der Reaktion und durch Vergleich der aus den verschiedenen Aminosäuren gewonnenen ringverengerten Säuren auf den Mechanismus der Reaktion zu schließen.

Daher wurden auch, nachdem einmal bei einigen Säuren festgestellt war, daß Ringverengerung eintritt, nach und nach auch die andern Truxill- und Truxinaminsäuren hergestellt und der Ringverengerungsreaktion unterworfen.

In der gemeinsam mit Stoermer und Pansegrau erfolgten Mitteilung[2]) wurde gezeigt, daß durch Einwirkung von Nitrosylbromid oder Nitrit auf Truxill- und Truxin-aminsäuren unter Ringverengerung 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren in guter Ausbeute entstehen.

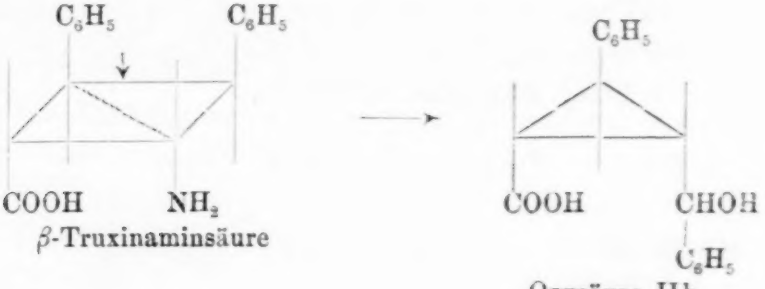


[1]) Die Aminosäuren seien im folgenden der Kürze halber Truxill- bzw. Truxin-aminsäuren genannt und mit den Präfixen ausgestattet, die den Amidsäuren zukommen, aus denen sie hervorgegangen sind. Vgl. auch Stoermer, Keller, Ber. **64**, 2784 (1931).

[2]) Ber. **60**, 2566 (1927).

Die Konstitution der erhaltenen Säuren wurde schon damals ganz einwandfrei geklärt und von den acht theoretisch möglichen Oxysäuren sind bereits fünf beschrieben. In dieser Arbeit wird im Teil B gezeigt, daß auch die fehlenden drei weiteren isomeren 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren erhalten werden können. Damit sind alle acht theoretisch möglichen racemischen Oxysäuren bekannt, eine Tatsache, die eine erneute Stütze für die angenommene Konstitution der Oxysäuren bildet.

Betreffs der Konfiguration der 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren war schon früher[1]) angenommen, daß bei der Ringverengerung die Stellung der Phenyl- und Carboxylgruppe in bezug auf die Ringebene nicht verändert wird. Diese Annahme scheint sich zu bestätigen, wie im Teil E näher dargelegt wird. Es tritt also Ringverengerung ein unter Wahrung der Lagerung der an der Reaktion nicht beteiligten Gruppen. Aus dem Vierring wird unter Lösung einer Ringbindung ein Kohlenstoffatom herausgedrängt. Die frei werdende Vier-Ringbindung vermittelt die neue Bindung des Cyclopropanringes. Als Beispiel sei die β-Truxinsäure angeführt.

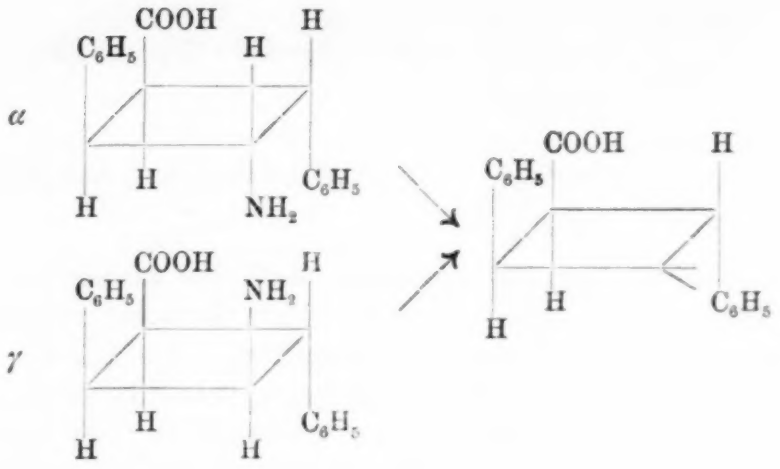


β-Truxinaminsäure — Oxysäure IIb

In der angeführten Arbeit[1]) wurde versuchsweise angenommen, daß die Abspaltung der Aminogruppe analog der Formulierung vor sich gehe, die Tiffeneau für die Retropinakolinumlagerung gegeben hat. Diese Auffassung ist jedoch nicht aufrechtzuerhalten, da das Zwischenprodukt mit den beiden freien Valenzen für die α- und γ-Truxillsäure identisch sein müßte:

---

[1]) Ber. 60, 2566 (1927).



Schon damals wurde mitgeteilt, was durch die Arbeit von Stoermer und Keller[1]) bestätigt wird, daß beim Abbau der α-Truxillsäure hauptsächlich Oxysäure IIIa erhalten wird, eine Säure, die beim Abbau der γ-Säure nicht beobachtet werden konnte. Da also aus der α- und γ-Säure verschiedene Produkte entstehen, ist ein gleiches Zwischenprodukt für beide Reaktionen, mithin obige Formulierung, unbedingt zu verwerfen.

Aber auch eine Formulierung, die eine Abspaltung von Wasserstoff und NH_2 unter Bildung eines Dreiringes annimmt, analog der früher von Zelinsky[2]) für die Retropinakolinumlagerung gebrauchten, dann aber von Semmler und Montagne[3]) verworfenen Formulierung, ist wegen der Analogie zur Retropinakolinumlagerung kaum denkbar. So nehmen auch Luce und Orechoff[4]) bei der Desamidierung des 1-Phenyl-2-amino-1-α-naphthyl-äthanols-1 und des 1-Phenyl-2-amino-1-p-anisyl-äthanols-1 keine Bildung eines Drei- bzw. Vierringes an, sie glauben vielmehr, daß der α-Naphthyl- bzw. p-Anisylrest unverändert wandert.

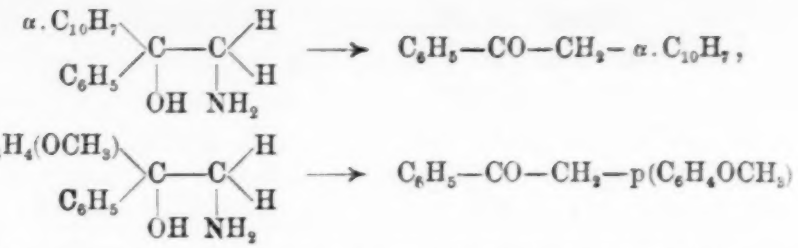
---

[1]) Stoermer u. Keller, Ber. **64**, 2783 (1931).

[2]) Zelinsky u. Zelikow, Ber. **34**, 3251 (1901).

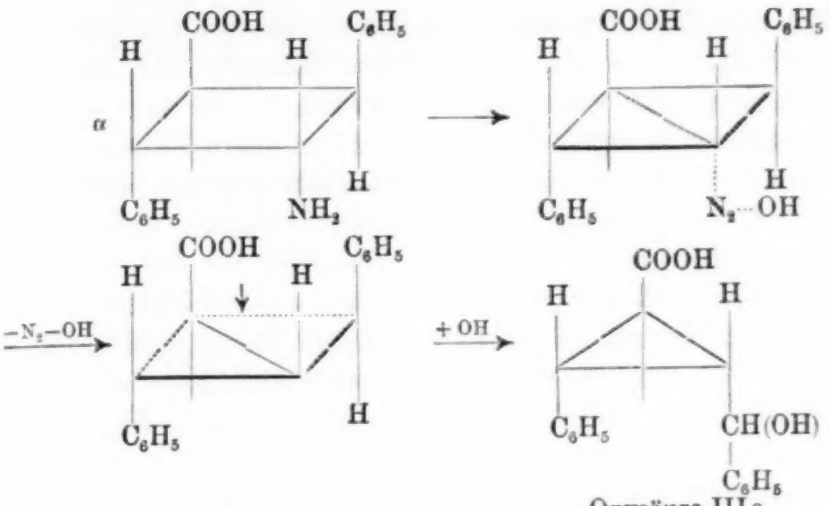
[3]) Semmler, Ber. **35**, 1018 (1902); Montagne, Rec. Trav. chim. d. P. B. **25**, 379 (1906); Meerwein, Ann. Chem. **405**, 139 (1914).

[4]) Luce, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 145 (1925); Orechoff u. Roger, ebenda **180**, 70 (1925); vgl. auch Mc Kenzie, Ber. **62**, 1786 u. 1787 (1929).

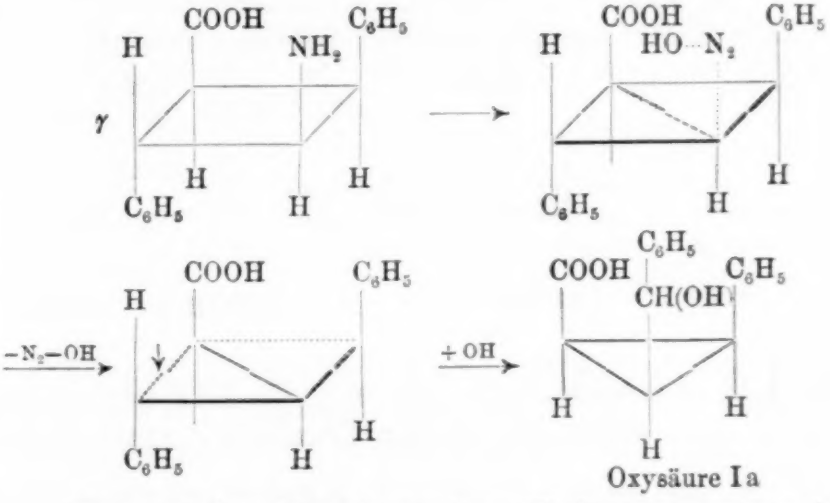


Es bleibt also die Annahme, daß die Abspaltung der NH_2-Gruppe allein genügt, um zu einem Zwischenprodukt zu gelangen, das der Umlagerung unterliegt. Die bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Nitrosylbromid entstehenden Diazoverbindungen spalten sofort Stickstoff ab, ein Zeichen, daß die Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms, das den Stickstoff trägt, vom Stickstoff nur noch wenig beansprucht werden. Die nicht gebundenen Kräfte suchen naturgemäß die beiden benachbarten Kohlenstoffatome stärker anzuziehen. Die so einseitig in Anspruch genommenen beiden Kohlenstoffatome binden daher nur noch einen Teil der Valenzkräfte des vierten Ringkohlenstoffatoms. Der nicht gebundene Rest kann sich an der Absättigung der von dem Kohlenstoffatom, das die Aminogruppe trug, ausgehenden Kräfte beteiligen. Nach Abspaltung des Stickstoffs werden die verstärkten Kräfte noch weiter vergrößert, während die geschwächten noch weiter abnehmen. Es kommt zum Bruch des Vierringes an der schwächsten Stelle. Damit ist aber der Dreiring fertig. Was nun folgt, ist die Anlagerung des Hydroxyls und die Lagerung des Benzoxyls gemäß einer möglichen Stellung. Die Benzoxylgruppe scheint aber in die Stellung der Aminogruppe zu rücken, da aus den bis jetzt abgebauten cis-Dicarbonsäuren, aus der β-, ζ-Truxin- und γ- und ε-Truxillsäure, nur lactonbildende Oxysäuren gewonnen werden, während aus den trans-Dicarbonsäuren, aus der α-Truxill- und δ-Truxinsäure, neben den Lactonen, die wohl bei der Reaktion wegen der leichten Bildung der Lactone entstehen, auch die Oxysäure IIIa gebildet wird, welche Benzoxyl und Carboxyl auf verschiedenen Ringseiten trägt. Die Stärke der wirkenden Kräfte sei nach dem Vorgange von Meerwein[1]) durch stärker und schwächer gezogene Bindungen angedeutet.

[1]) Meerwein, Ann. Chem. 419, 124 (1919); vgl. auch dort die Anm.



Oxysäure IIIa

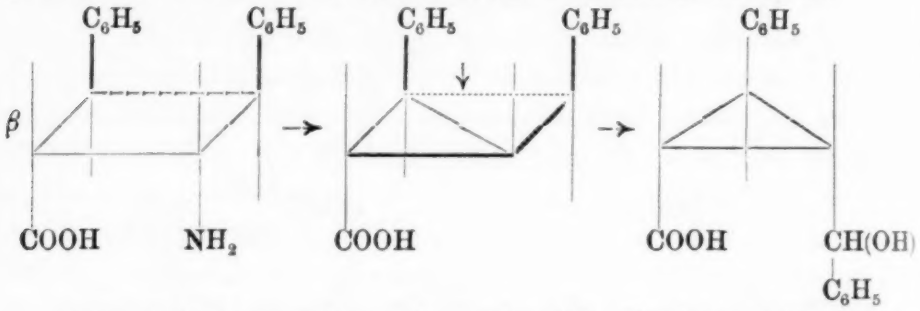


Oxysäure Ia

Daß bei der Abspaltung bzw. Umlagerung einer Gruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom eine bestimmte Anordnung der übrigen drei Gruppen wenigstens teilweise beibehalten werden kann, ist neuerdings von verschiedenen Forschern gezeigt.[1])

[1]) Erhaltung der optischen Aktivität bei der Beckmannschen Umlagerung: Jones u. Wallis, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 169 (1926). — Erhaltung der optischen Aktivität bei der Semi-pinakolin-Umlagerung: Mc Kenzie u. Dennler, Ber. **60**, 220 (1927); Mc Kenzie u. Roger, Ber. **62**, 273 (1929). — Erhaltung der optischen Aktivität bei der Semipinakolin-desamidierung: Bettzieche u. Ehrlich, Ztschr. physiolog. Chem. **160**, 1 (1926) [Chem. Zentralbl. **1926**, II, 3045]; Kanao u. Yaguchi, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 46 (1927) [Chem. Zentralbl. **1928**, II, 51); Mc Kenzie, Roger u. Wills, Journ. Chem. Soc. London (1926), S. 779;

Bei den Truxillsäuren ist es gleich, an welcher Seite von der Carboxylgruppe die geschwächte Bindung bei der Umlagerung gesprengt wird. Immer werden — bei den asymmetrisch gebauten Ausgangssäuren allerdings einander isomere — 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren entstehen. Tatsächlich scheint der Ring an beiden Stellen aufzureißen, da die verschiedensten Oxysäuren gewonnen werden. Bei den Truxinsäuren muß der Ring aber zwischen den Phenylen zerstört werden. Würde er nämlich zwischen Phenyl und Carboxyl gesprengt, so müßten Cyclopropan-oxy-essigsäuren entstehen, die bisher beim Abbau keiner der untersuchten Säuren gefunden sind. Daß der Ring gerade zwischen den Phenylen reißt, wird aus der großen Valenzbeanspruchung der Phenyle klar, die den tragenden Ringkohlenstoffatomen nur noch abgeschwächte Kräfte zur gegenseitigen Bindung überläßt.

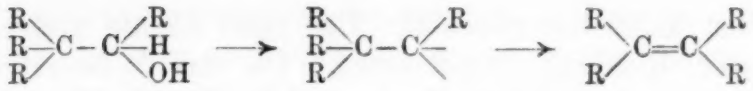


Es wird abzuwarten sein, wie sich die hier mitgeteilten Grundsätze beim Abbau der übrigen Truxill- und Truxinsäuren bewähren.

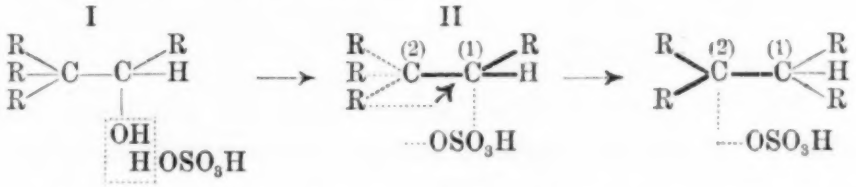
In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die Linnemannsche Reaktion anderen Umlagerungen sehr ähnlich ist, daß es also möglich sein müßte, alle diese Umlagerungen auf gleiche Ursachen zurückzuführen. Z. B. verläuft die Retro-pinakolin-Umlagerung ganz analog der der Amine, nur daß die Anlagerung von OH nicht stattfindet, weil wasserabspaltende Mittel zur Umsetzung gebraucht werden. Es liegt daher nahe, zu fragen, ob nicht das bisher gebrauchte Schema, das von Tiffeneau[1]) aufgestellt ist, einer Nachprüfung unterzogen werden muß.

Mc Kenzie u. Roger, Ber. 62, 277 (1929); Mc Kenzie u. Mills, Ber. 62, 286 (1929).

[1]) Tiffeneau, Revue générale d. sciences pures et appliqués 18, 583 (1907).



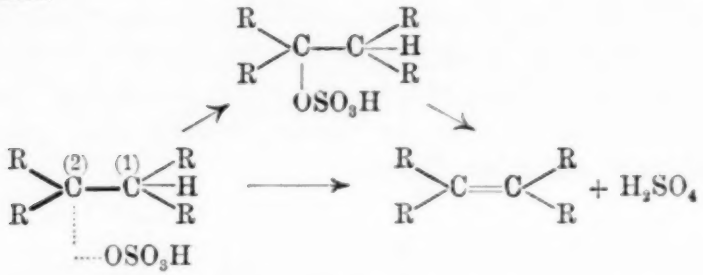
Daß gleichzeitig mit der OH-Gruppe das benachbarte Wasserstoffatom fortgeht, ist durch nichts bewiesen, lediglich die Beobachtung, daß schließlich Wasser abgespalten wird und daß stets ein Wasserstoffatom neben der OH-Gruppe zu finden ist, hat Veranlassung zu dieser Auffassung gegeben. Bei der Desamidierung wird, wie oben gezeigt, das benachbarte Wasserstoffatom nicht abgespalten. Die Umlagerung tritt vielmehr ohne Wasserstoffablösung vom Kohlenstoff ein. Es liegt also nahe, dies auch für die Retropinakolin-Umlagerung anzunehmen. Auch tritt bei den Pinakonen dieselbe Umlagerung ein, ohne daß überhaupt ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe direkt benachbart ist. Man könnte die Retro-pinakolin-Umlagerung unter Benutzung der für die Desamidierung oben gebrauchten Grundsätze[1]) wie folgt deuten:



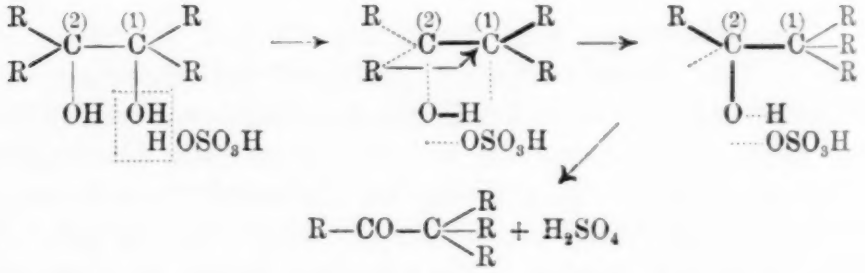
Die OH-Gruppe wird durch den Einfluß der Säure abgelöst. Das Wasserstoffatom erscheint im Gegensatz zur Formulierung von Tiffeneau zunächst recht fest am Kohlenstoff gebunden, während die auf der linken Seite des Moleküls stehenden Radikale ganz locker am Kohlenstoffatom 2 haften. Es kommt nun darauf an, welche Reaktion schneller geht, die Anlagerung des Restes $-OSO_3H$ zum Ester an die freie Valenz oder die Umlagerung. Wie bekannt tritt die Umlagerung ein. Damit werden die am Kohlenstoffatom 2 verbleibenden Radikale fest gebunden und die am ersten Kohlen-

[1]) Meerwein [Ann. Chem. **453**, 32, 33 (1927)] konnte für die Retropinakolin-Umlagerungen des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrates zeigen, daß ein „Zusammenhang zwischen Umlagerung und Ionisation der Ester" zu bemerken ist, und ist der Ansicht, daß „nur die Ionen umlagerungsfähig sind". Die in dieser Arbeit formulierten Reste stellen auch Ionen dar, die mitgeteilten Grundsätze berühren sich also aufs engste mit den Folgerungen Meerweins.

stoffatom haftenden gelockert. Das Spiel könnte also in umgekehrter Richtung zurücklaufen. Da das Wasserstoffatom jedoch geringere Kräfte in Anspruch nimmt, als eins der anderen Radikale, so ist die Bindung der Reste R am Kohlenstoffatom 1 jetzt fester, als sie gemäß der Formel II am Kohlenstoffatom 2 gewesen ist. Daher wird die Rückumlagerung vermieden. Es können nun zwei Fälle eintreten. Erstens kann der Rest $-OSO_3H$ an die freie Valenz des Kohlenstoffatoms 2 angelagert werden. Schwefelsäureabspaltung führt dann zum Olefin. Oder es kann sich der gelockerte Wasserstoff mit dem Rest $-OSO_3H$ direkt vereinigen unter gleichzeitiger Bildung des Olefins.



Bei der Pinakolin-Umlagerung ist ähnliches anzunehmen. Folgende Formeln mögen dies veranschaulichen:



Der Rückumlagerung wirkt hier das Vermögen des Sauerstoffs entgegen, einen großen Teil der Valenzkräfte des zweiten Kohlenstoffatoms aufnehmen und den Wasserstoff unter Bildung des Ketons entlassen zu können. Welche Hydroxylgruppe bei asymmetrisch gebauten Pinakonen zunächst abgelöst wird, hat Meerwein in einer ausgezeichneten Arbeit[1]) dargetan unter Benutzung der Valenzbeanspruchung der verschiedenen Radikale.

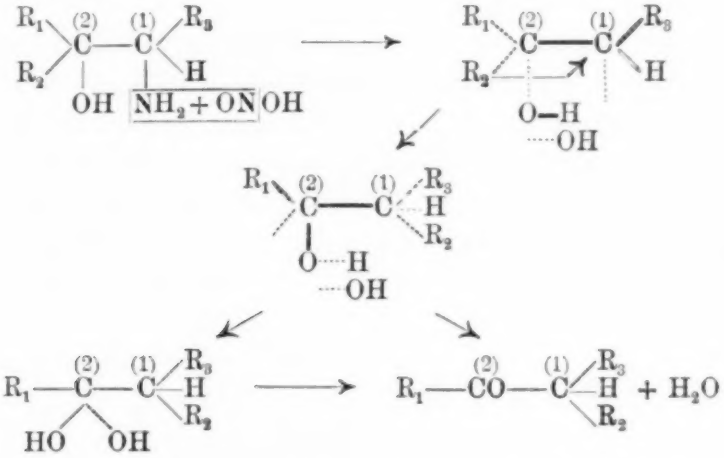
[1]) Meerwein, Ann. Chem. 419, 121 ff. (1919).

Im Gegensatz zur Auffassung von Tiffeneau[1]), der sich auch Meerwein angeschlossen hat, wird nach obiger Formulierung das Wasserstoffatom der OH-Gruppe am 2. Kohlenstoffatom erst nach der Umlagerung abgespalten. Es erscheint nach der neuen Auffassung vor der Umlagerung sogar besonders fest am Sauerstoff gebunden, da die Sauerstoffbindung zum Kohlenstoffatom zunächst gelockert wird. Erst nach erfolgter Umlagerung erscheint das Wasserstoffatom gelockert.

Aus Tiffeneaus Zwischenprodukt mit den beiden freien Valenzen sollte man die Bildung eines Äthylenoxydes erwarten,

dessen Zwischenbildung ja auch häufig erörtert worden ist.

Die Semi-pinakolin-desamidierung würde sich wie folgt darstellen:

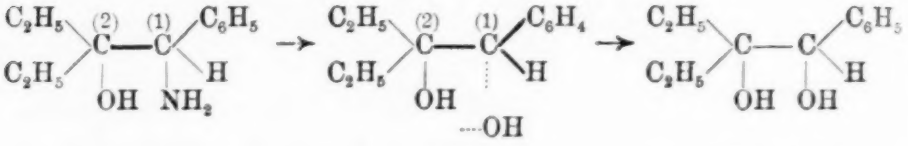


Es sind aber Körper bekannt geworden[2]), bei denen die Umlagerung nicht oder nur teilweise stattfindet. In diesen Substanzen ist R_3 ein Phenyl, das in der Lage ist, einen größeren Betrag der am Kohlenstoffatom 1 freiwerdenden Kräfte zu binden. Das Kohlenstoffatom 2 ist unter diesen Umständen nicht ganz so stark vom Kohlenstoffatom 1 in

[1]) Tiffeneau, Compt. rend. **143**, 687 (1906); Ann. chim. phys. [8] **10**, 330, 373 (1907); Revue générale des Sciences pures et appliqués **18**, 589 (1907); Meerwein, Ann. Chem. **396**, 215 (1913).

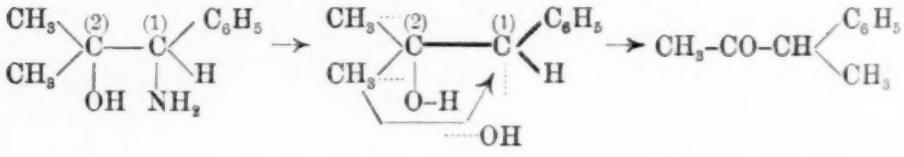
[2]) Mc Kenzie u. Lesslie, Ber. **62**, 288 ff. (1929).

Anspruch genommen, als wenn das Radikal R_3 einen geringeren Teil der Valenzkräfte absättigen kann. Damit werden aber die Radikale R_1 und R_2 etwas fester an das Kohlenstoffatom 2 geknüpft. Es kann nun der Fall eintreten, daß die wohl recht leicht bewegliche —OH-Gruppe sich schneller an das Kohlenstoffatom 1 anlagert, als eine Umlagerung statthat. Besonders, wenn die Radikale R_1 und R_2 nur einen geringen Valenzbedarf haben, wie z. B. Äthyl und n-Propyl, kann die Anlagerung der —OH-Gruppe der Umlagerung vorangehen, da die Valenzkräfte der Radikale noch einigermaßen von dem Kohlenstoffatom 2 abgesättigt werden.



Die gleiche Reaktion tritt ein, wenn die Äthyle durch n-Propyl ersetzt werden.

Anders dagegen werden sich Phenyl und Methyl verhalten. Ihren großen Valenzbedarf vermögen die dem Kohlenstoffatom 2 verbliebenen Kräfte nicht mehr genügend zu binden. Die nicht befriedigten Kräfte suchen Ausgleich am Kohlenstoffatom 1 und verleihen so den Radikalen ein größeres Bestreben zur Wanderung. Es kann dann die Umlagerung der Radikale der Anlagerung der Hydroxylgruppe zuvorkommen.



Ebenso verläuft die Umlagerung, wenn an Stelle der Methyle Phenyle vorhanden sind.

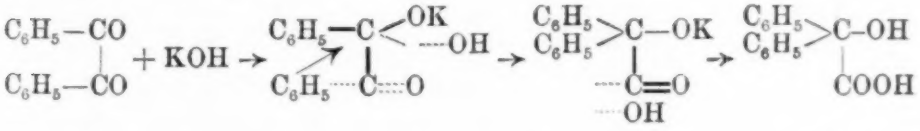
Mc Kenzie[1]) führt das unterschiedliche Verhalten darauf zurück, daß die Gruppen mit kleiner Sättigungskapazität (Äthyl, n-Propyl) dem Kohlenstoffatom 2 einen großen Valenzbetrag zur Bindung der Hydroxylgruppe übrig lassen, also eine feste Bindung des Hydroxyls am Kohlenstoff bewirken, während Gruppen mit großer Sättigungskapazität

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 225.

(Phenyl, Methyl) ein locker gebundenes Hydroxyl hervorrufen.

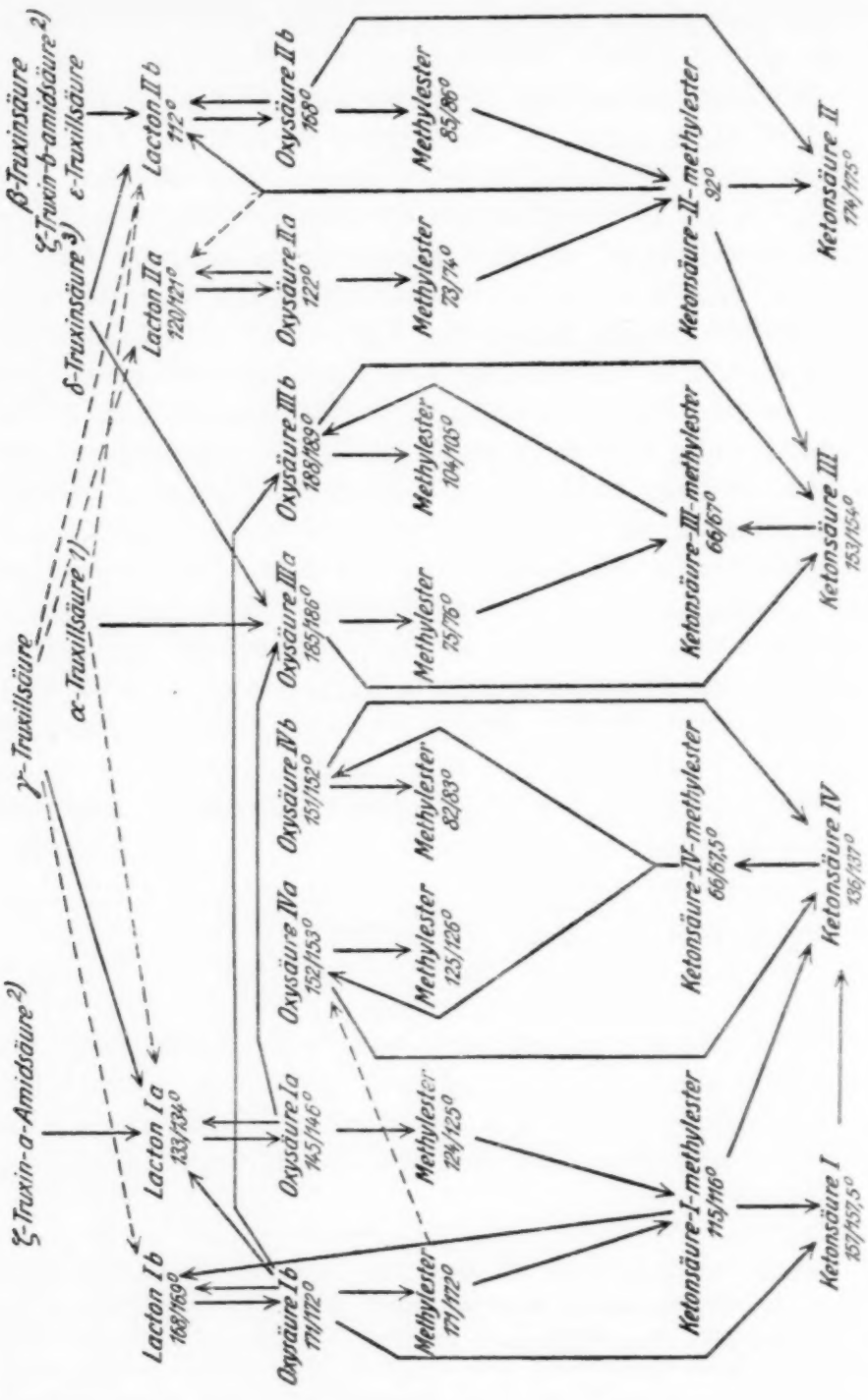
Ein lose gebundenes Hydroxyl soll aber nach der Meinung von Mc Kenzie die Umlagerung begünstigen. Nach dem Schema von Tiffeneau, welches Mc Kenzie benutzt, wird aber nicht die Hydroxylgruppe, sondern das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe bei der Umlagerung gelöst. Das Wasserstoffatom sitzt aber in den Verbindungen am wenigsten fest, in denen das Sauerstoffatom vom Kohlenstoff am stärksten gehalten wird, also bei den Äthyl-(n-Propyl-) Verbindungen. Von diesen würde ich im Gegensatz zu Mc Kenzie unter Zugrundelegung des Schemas von Tiffeneau vermuten, daß sie sich leichter umlagern, als diejenigen (Phenyl-, Methyl-Verbindungen), welche ein locker gebundenes Hydroxyl mit fest gebundenem Wasserstoffatom besitzen. Das Experiment zeigt jedoch, daß die letzteren (Phenyl-, Methyl-) Verbindungen umgelagert werden, und befindet sich nach meiner Meinung im Gegensatz zur Formulierung nach Tiffeneau. Die neue oben dargelegte Formulierung scheint mir die Tatsachen besser zu erklären.

Für die Benzilsäure-Umlagerung käme folgendes Schema in Frage:



Die Umlagerungen werden also in allen diesen Fällen auf das Freiwerden einer Valenz und der damit verbundenen Kräfteverteilung der übrigen Valenzen zurückgeführt. Es gelingt also, alle diese und ähnliche Umlagerungen gleichartig darzustellen.

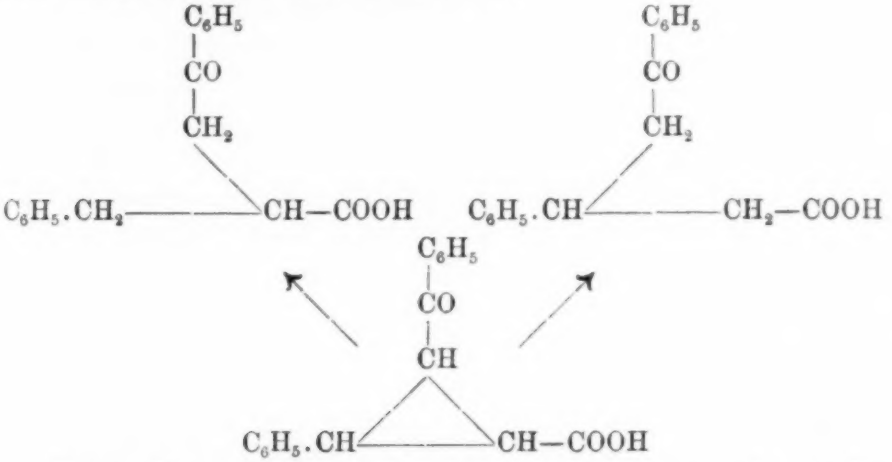
Im folgenden Abschnitt B wird dargelegt, wie man trotz leicht eintretender Ringsprengungen zu den noch fehlenden Cyclopropan-Oxysäuren gelangt. Im Abschnitt C werden die Umlagerungen der Oxy- und Ketonsäuren besprochen. Der Abschnitt D ist den Ringsprengungen der Oxysäuren durch Eisessig und Schwefelsäure, die jetzt mit allen 8 Oxysäuren durchgeführt sind, gewidmet. Der letzte Abschnitt legt dar, wie weit die angenommenen Konfigurationsformeln der Oxy- und Ketonsäuren gesichert erscheinen.



[1]) Stoermer u. Keller, Ber. **64**, 2783 (1931).
[2]) Rasenack, Dissertation Rostock 1928.
[3]) Stoermer u. Asbrand, Ber. **64**, 2793 (1931).

B. Die 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren

Von den acht theoretisch möglichen racemischen 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren wurden schon fünf beschrieben[1]), nämlich die Oxysäuren Ia und b, IIa und b und IIIa. Oxysäure Ib konnte jedoch nur ein einziges Mal in ganz geringer Menge isoliert werden. Ein Weg zu ihrer Gewinnung ließ sich nicht angeben. Versuche, durch Reduktion der aus den Oxysäuren entstehenden vier Ketonsäuren zu den Oxysäuren zurückzugelangen und eventuell die noch unbekannten Oxysäuren[2]) zu gewinnen, versagten, da die angewandten Reduktionsmittel unter Ringsprengung zur α- oder β-Phenacyl-hydrozimtsäure führten.[3])



Es mußte nach einem Reduktionsverfahren gesucht werden, bei dem kein freier Wasserstoff auftritt. Ein solches fand sich in der von Ponndorf bzw. Meerwein[4]) angegebenen Methode,

[1]) A. a. O., S. 2569 wurde gezeigt, daß nur vier racemische 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren theoretisch möglich sind, die als Ketonsäuren I, II, III und IV bezeichnet wurden. Ferner wurde dargetan, daß zu jeder Ketonsäure zwei Oxysäuren gehören — es tritt ja ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom auf —, die willkürlich durch den Zusatz der Indices a und b unterschieden wurden.

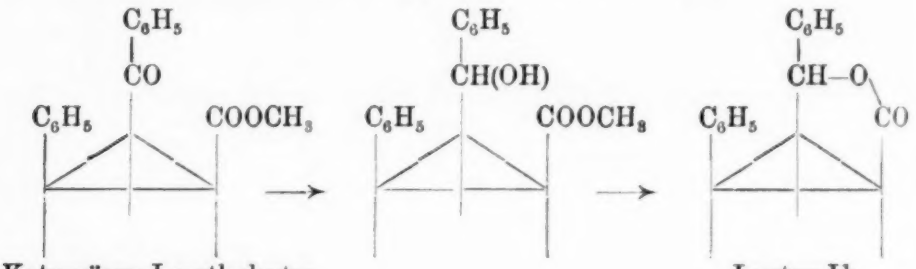
[2]) Beim Abbau der ζ-a- und ζ-b-Amidsäure (Rasenack, Dissertation Rostock 1928), der α-Truxillamidsäure [Stoermer u. Keller, Ber. **64**, 2783 (1931)] und der δ-Truxinamidsäure [Stoermer u. Asbrand, Ber. **64**, 2793 (1931)] wurden nur schon bekannte ringverengerte Säuren gewonnen.

[3]) A. a. O., S. 2571.

[4]) Ponndorf, Ztschr. angew. Chem. **39**, 138 (1926); Meerwein u. Schmidt, Ann. Chem. **444**, 221 (1925).

nach der durch Einwirkung von Aluminiumalkoholaten durch Austausch der Oxydationsstufen Ketone zu Alkoholen reduziert werden können. Es gelang, dieses Verfahren auf die Methylester der oben erwähnten Ketonsäuren anzuwenden und so in guter Ausbeute zu den fehlenden Oxysäuren zu gelangen.

Ketonsäure-I-methylester lieferte sofort jenes nur in Spuren erhaltene Lacton Ib, das mit dem a. a. O. beschriebenen durch Mischschmelzpunkt verglichen (Schmelzp. 168 statt 167°) und durch Rückverwandlung in den Ketonsäure-I-methylester als zum Typus I[1]) gehörig, nochmals sichergestellt wurde. Ketonsäure-II-methylester liefert Lacton IIb neben minimalen Mengen Lacton IIa. Zu bemerken ist, daß sofort die Lactone gewonnen werden. Da bei den anderen untersuchten Fällen die Ester der Oxysäuren entstehen, so ist anzunehmen, daß die Lactone aus den zunächst gebildeten Estern entstehen.



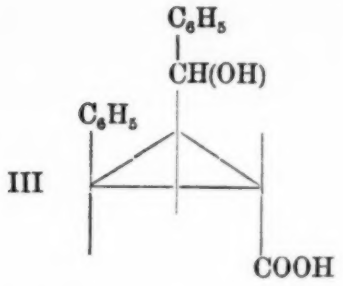
Ketonsäure-I-methylester — Lacton Ib

Neben dem Lacton Ib wurde in geringer Menge der Isopropylester der Oxysäure IVa gefunden. Diese Umlagerung ist begreiflich, da ja die Ketonsäure I sehr leicht in die Ketonsäure IV übergeht (a. a. O. S. 2574). Die Umesterung zum Isopropylester zeigt, daß im Methylester der Alkohol tatsächlich locker gebunden ist, während der Isopropylester recht schwer verseifbar ist.

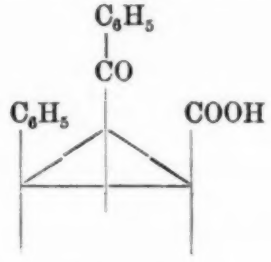
Durch Reduktion des Ketonsäure-III-methylesters gelangt man sehr glatt zum Oxysäure-IIIb-isopropylester, der durch Verseifung in die bisher unbekannte Oxysäure IIIb übergeht, die durch Oxydation zur Ketonsäure III ihre Zugehörigkeit zum Typus III erweist. Da sie nicht mit der schon bekannten Oxysäure IIIa identisch ist, was durch Mischschmelzpunkt und Darstellung des Methylesters sichergestellt ist, wurde ihr der Index b zuerteilt.

---

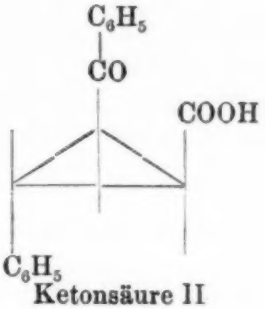
[1]) Vgl. Anm. 1, S. 229.



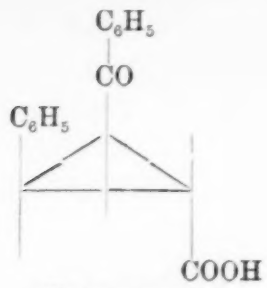
Sowohl bei der Reduktion der Ketonsäure I als auch der Ketonsäure III wurde nichts von der a-Form beobachtet, obgleich danach gesucht wurde. Es können also höchstens Spuren der a-Formen gebildet sein. In beiden Fällen befindet sich jedoch die Benzoylgruppe nicht allein auf einer Seite des Ringes. Sie ist vielmehr bei der Säure I dem Phenyl und Carboxyl, bei der Säure III dem Phenyl allein benachbart. Diesem Umstande ist es vielleicht zuzuschreiben, daß bei der Reduktion die Ketogruppe einer bestimmten Konfiguration des Kohlenstoffatoms der Carbinolgruppe zustrebt, daß also eine Form der Oxysäure ganz bevorzugt gebildet wird. In der Ketonsäure IV dagegen befindet sich die Ketogruppe allein auf einer Ringseite. Die auf der anderen Seite des Ringes stehenden Phenyl- und Carboxylgruppen haben nicht mehr einen so entscheidenden Einfluß. Man darf also erwarten, daß beide Oxysäuren IV sowohl a als auch b entstehen, wenn auch ihre Menge noch durch die genannten Gruppen in geringem Maße beeinflußt werden kann. In der Ketonsäure II steht die Benzoylgruppe dem im Vergleich zum Phenyl kleinen Carboxyl benachbart, so wird es vielleicht verständlich, daß auch minimale Mengen Lacton IIa neben viel Lacton IIb erhalten werden. Das Carboxyl übt also keine so entscheidende Wirkung aus auf die Richtung der Reduktion wie das Phenyl.



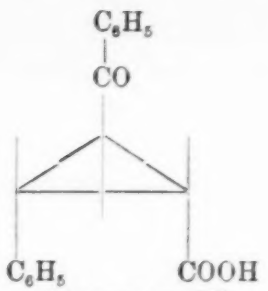
Ketonsäure I



Ketonsäure II



Ketonsäure III



Ketonsäure IV

In der Tat werden bei der Reduktion des Ketonsäure-IV-methylesters die Ester beider Oxysäuren IV[1]) gebildet. Ihre völlige Trennung bereitete größere Schwierigkeiten, so daß sie nur roh gereinigt zu den Oxysäuren verseift wurden, die sich dann weiter reinigen ließen. Mittels Diazomethan können nun die Methylester in reinem Zustande erhalten werden. Daß auch in diesem Falle durch die Einwirkung des Aluminiumisopropylats keine Umlagerung stattgefunden hat, konnte durch die Oxydation beider Oxysäuren IV zur Ketonsäure IV dargetan werden. Da über die Stellung der Oxygruppe an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann, erfolgte die Zuteilung der Indices a und b wie in früheren Fällen willkürlich.

Es ist somit gelungen alle acht theoretisch möglichen racemischen 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren zu gewinnen.

C. Umlagerungen der Oxy- und Ketonsäuren

So wie die Oxysäure Ia durch Einwirkung von ganz konz. alkoholischem Kali in die Oxysäure IIIa umgelagert werden konnte, so wird auch die nunmehr zugängliche Oxysäure Ib nach demselben Verfahren in die Oxysäure IIIb übergeführt. Es wird also, wie auch zu erwarten, an der Konfiguration der Benzoxylgruppe durch die Einwirkung des Kalis nicht gerührt. Die frühere Annahme, daß die Umlagerung der Oxysäure Ia durch Umklappen der Carboxylgruppe erfolgt[2]), erfährt dadurch eine neue Stütze.

---

[1]) Wohl auch Isopropylester vielleicht gemischt mit wenig Methylester.

[2]) A. a. O. S. 2573. Vgl. die Formeln (Ia, b) und (IIIa).

Noch eine weitere Umlagerung der Oxysäure Ib konnte festgestellt werden. Während Oxysäure Ia sowohl durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid als auch von wäßriger Salzsäure wieder das Lacton Ia liefert[1]), wird bei der Oxysäure Ib nur durch Essigsäureanhydrid das zugehörige Lacton Ib glatt zurückgewonnen, während die Einwirkung von etwa 15 prozent. Salzsäure hauptsächlich Lacton Ia liefert. Es hat also an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe trägt, analog der „Waldenschen Umkehrung", eine Umlagerung stattgefunden. Diese Umlagerung macht es verständlich, daß bei der Einwirkung von Nitrit oder Nitrosylbromid auf die aus der γ-Truxillsäure hergestellte Aminosäure[2]) die Oxysäure Ib nur in äußerst geringer Menge erhalten wird.

Zur Umlagerung der Ketonsäuren I in IV und II in III[3]) sei bemerkt, daß durch Alkali eine Enolisierung hervorgerufen werden könnte, daß dadurch die Stellung der Benzoylgruppe in bezug auf die Ringebene unbestimmt wird, und daß dieses labile Stadium es ermöglicht, den stabilsten Zustand mit größter Leichtigkeit anzunehmen. Der stabilste Zustand ist aber offenbar der, in dem die Carboxyl- und Benzoylgruppe in *trans*-Stellung zueinander stehen. Man kann der Ketogruppe, besonders der enolisierten Form, die gleiche elektrische Ladung wie der Carboxylgruppe zuschreiben. Diese gleichen Ladungen stoßen einander ab. Solche Abstoßungen gleichgeladener Gruppen werden ja sehr häufig beobachtet. Schon bei der Fumar- und Maleinsäure kann man feststellen, daß die *trans*-Form die stabilere ist (Umlagerung der *cis*-Hexahydro-phthalsäure in die *trans*-Form nach Hückel).

Einige Schmelzpunktsregelmäßigkeiten seien kurz mitgeteilt. Ob sie durch einen Zufall hervorgerufen werden, oder ob sie krystallographisch bedingt sind, lasse ich dahingestellt.

Schmelzpunktsregelmäßigkeiten der Ketonsäuren

Bezieht man auf die Carboxylgruppe, so läßt sich bei der Wanderung des Benzoyls von der *cis*- in die *trans*-Stellung folgende Schmelzpunktsdifferenz feststellen:

---

[1]) A. a. O., S. 2578.
[2]) A. a. O., S. 2572.
[3]) A. a. O., S. 2574.

Ketonsäure

I—IV	157 − 136 = 21°
II—III	174 − 153 = 21°

Läßt man dagegen das Phenyl von der *cis*- in die *trans*-Stellung wandern, so ergibt sich:

Ketonsäure

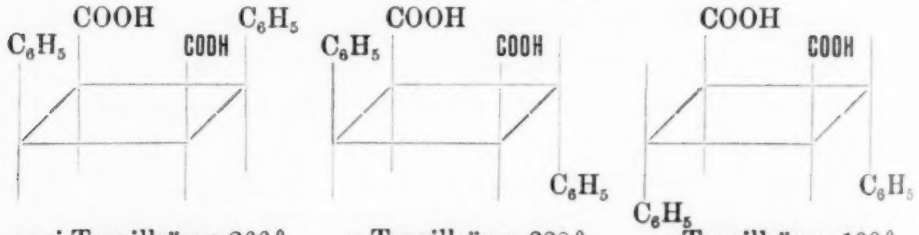
I—II	157 − 174 = −17°
IV—III	136 − 153 = −17°

Das heißt, bei der Wanderung des Phenyls von der *cis*- in die *trans*-Stellung erhöht sich der Schmelzpunkt um 17°, bei der Wanderung des Benzoyls in demselben Sinne sinkt der Schmp. um 21°. Phenyl und Benzoyl wirken also entgegengesetzt.[1])

D. Ringsprengungen durch Eisessig—Schwefelsäure

In der in Gemeinschaft mit Stoermer und Buschmann[2]) veröffentlichten Arbeit wurde gezeigt, daß die Oxysäuren Ia, IIa und b und IIIa durch Einwirkung von Eis-

[1]) Eine gleiche Regelmäßigkeit kann man bei der Wanderung der Phenyle der peri-Truxillsäure feststellen. Wandert ein Phenyl in die *trans*-Stellung, so sinkt der Schmp. von 266 auf 228°. Wandert dann in der so erhaltenen γ-Truxillsäure auch das zweite Phenyl in die *trans*-Stellung, so wird die ε-Truxillsäure vom Schmp. 190° erhalten. Der Schmelzpunkt sinkt also bei der Wanderung jedes Phenyls um 38°.

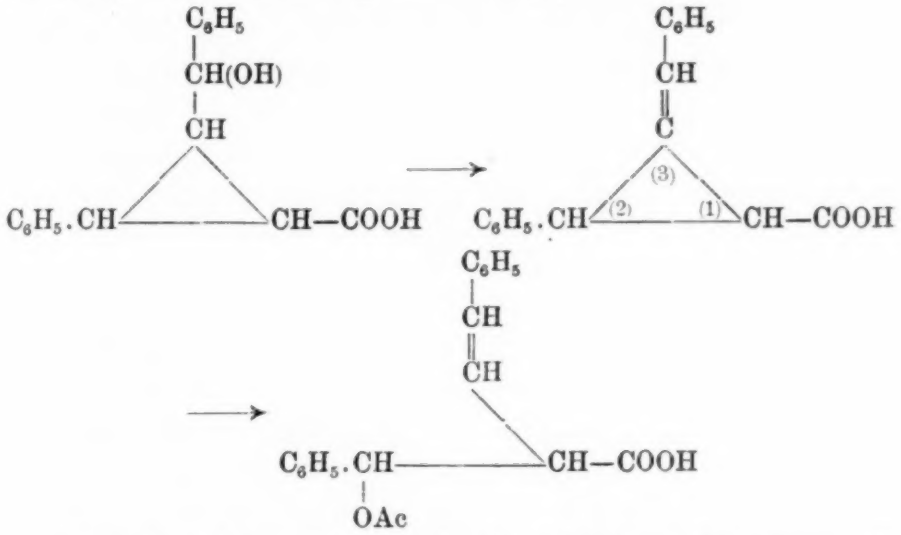


peri-Truxillsäure 266° γ-Truxillsäure 228° ε-Truxillsäure 190°

Zu bemerken ist, daß bei den Truxillsäuren Wanderung des Phenyls in die *trans*-Stellung ein Sinken des Schmelzpunktes veranlaßt, während bei den obigen Cyclopropanverbindungen der Schmelzpunkt ansteigt. Wenn auch die Stellung des Phenyls der Cyclopropanverbindungen, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, noch keinesfalls ganz gesichert ist, so glaube ich auf Grund dieser verschiedenen Vorzeichen der Schmelzpunktsdifferenzen, keine bestimmten Annahmen machen zu müssen, schmilzt doch die *trans*-Zimtsäure auch wesentlich höher als die *cis*-Zimtsäure.

[2]) Stoermer, Schenck u. Buschmann, Ber. 61, 2314 (1928).

essig–Schwefelsäure (Ameisensäure–Schwefelsäure) in die Acetate (Formiate) der beiden möglichen stereo-isomeren α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäuren bzw. wenn von den Methylestern ausgegangen war, deren Methylester[1]) übergeführt werden, wobei der Ring an der Bindung 2—3 reißt.[2])



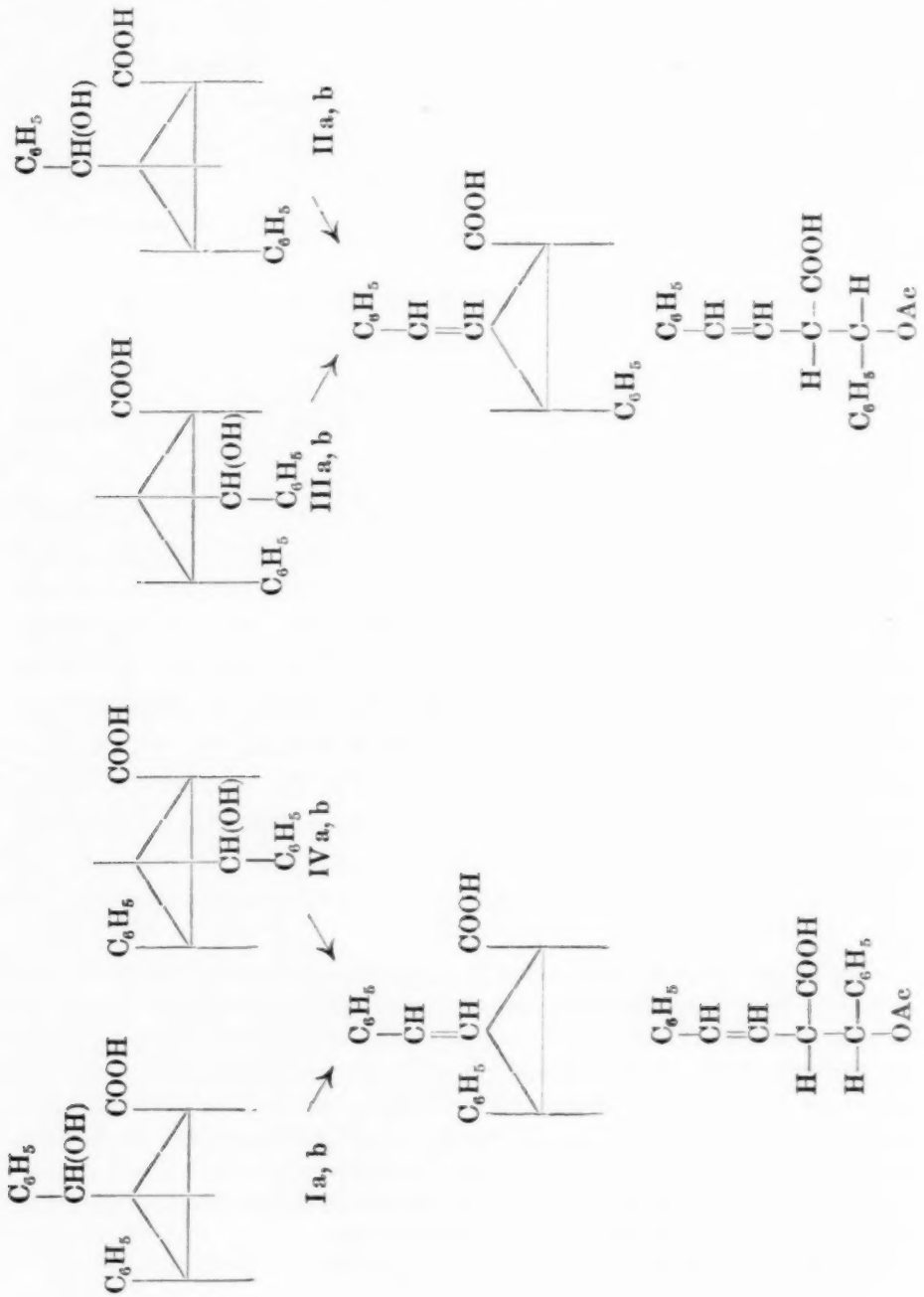
Es hatte sich gezeigt, daß alle diejenigen Oxysäuren, die Phenyl und Carboxyl in *trans*-Stellung zueinander haben (IIa, b und IIIa), dieselbe α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäure, die Oxysäure Ia, die Phenyl und Carboxyl in *cis*-Stellung trägt, aber die isomere Säure liefert.[3]) Es war nun zu erwarten, daß diese Regelmäßigkeit auch bei den anderen damals noch nicht zugänglichen Oxysäuren zu beobachten ist. Diese Annahme stimmt mit den Befunden aufs beste überein. Oxysäure IIIb liefert die zu Oxysäure IIa, b und IIIa gehörige, die neuen Oxysäuren Ib, IVa und b dagegen die isomere zur Oxysäure Ia gehörige α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäure. Die

[1]) Nimmt man an Stelle der Methylester die Isopropylester, so wird der zugehörige Isopropylester des Acetats gewonnen. Dies wurde am Isopropylester der Oxysäure IIIb festgestellt. Es wird der Isopropylester des Acetats derselben α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäure gewonnen, die auch aus der freien Oxysäure IIIb erhalten wird. Der Beweis wurde durch Hydrierung der Doppelbindung und Verseifung zur α-Benzoxyl-γ-phenyl-buttersäure vom Schmp. 112° geführt.

[2]) Die wegen der Doppelbindung zu erwartenden *cis-trans*-Isomeren konnten bislang noch nicht beobachtet werden.

[3]) A. a. O., S. 2316.

Stellung der Benzoxylgruppe der Cyclopropansäuren ist dabei ohne Belang, da ihre Stellung durch den Übergang in die Benzalgruppe räumlich nicht mehr definiert sein kann. Klappt man die bei der Anlagerung von Essigsäure an die Bindung 2—3 am Kohlenstoffatom 2 entstandene O-Acetylgruppe nach unten, so ergibt sich folgende Übersicht:



E. Erwägungen über die Richtigkeit der angenommenen Formeln

Die früher[1]) gemachte Annahme, „daß bei den Truxill- und Truxinaminsäuren die COOH- und C_6H_5-Gruppe nach der Einwirkung der salpetrigen Säure noch die gleiche Lagerung haben wie vorher", hat sich außer bei den dort schon erwähnten Säuren, der α-Truxill-[1])[2]), γ-Truxill-[1]), ε-Truxill-[1])[3]) und β-Truxinsäure[1]), nunmehr auch beim Abbau der δ-Truxinaminsäure[4]) bewährt. Nur bei der ζ-Truxinsäure[5]) wurde abweichend von dieser Annahme aus der *a*-Aminsäure Oxysäure Ia statt einer Oxysäure II und aus der *b*-Aminsäure neben einer Bromsäure, deren Konstitution noch nicht sicher ermittelt werden konnte, Oxysäure IIb statt einer Oxysäure I gewonnen. Warum gerade die anderen Säuren entstehen, ist bis heute noch ungeklärt. Jedenfalls besteht die Annahme von Rasenack, daß eine Umlagerung der eventuell aus der *a*-Aminsäure zunächst gebildeten Oxysäure III durch Bromwasserstoff in Lacton Ia stattfindet, nicht zu Recht, da die Oxysäure IIIa sich nach meinen Versuchen nicht durch Bromwasserstoff in ein Lacton I umlagern läßt. Bis eine abermalige Sicherstellung der Ergebnisse von Rasenack vorliegt, muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß eine gegenseitige Vertauschung der *a*- und *b*-Aminsäure die Ursache der Unstimmigkeit ist.

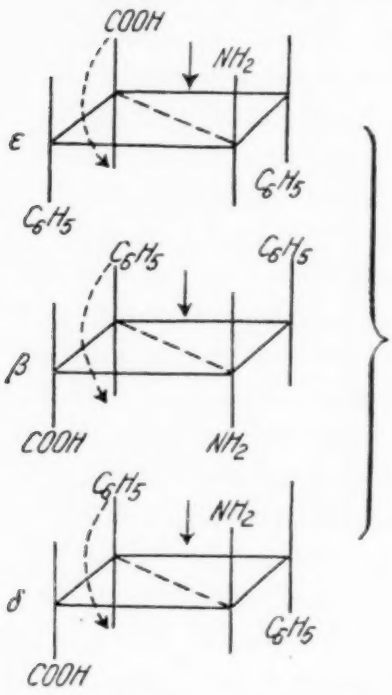
Es gibt aber noch eine zweite Möglichkeit der Verteilung der Formeln für die Oxysäuren. Nimmt man an, daß bei der Ringverengerung an dem Kohlenstoffatom, das der Aminogruppe diagonal gegenüber steht, von dem also die neue Dreiringbindung ausgeht, eine der Waldenschen Umlagerung analoge Umgruppierung der dort haftenden Gruppe auf die andere Ringseite stattfindet, daß also bei den Truxillsäuren die Carboxylgruppe, bei den Truxinsäuren die Phenylgruppe auf die andere Seite des Ringes wandert, so müssen den Oxysäuren I die Formeln zukommen, die bisher für die Oxysäuren II angenommen wurden, den Oxysäuren II aber umgekehrt die Formeln,

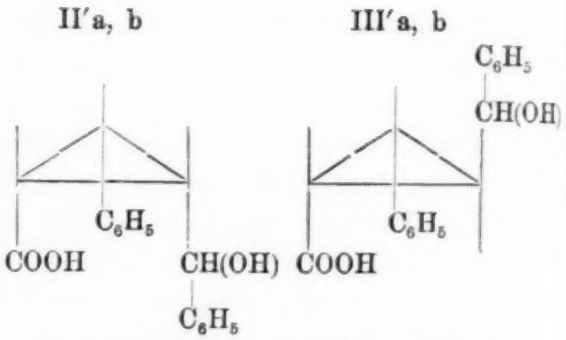
---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 217.
[2]) Stoermer u. Keller, Ber. **64**, 2783 (1931).
[3]) Vgl. Anm. 2, S. 234.
[4]) Stoermer u. Asbrand, Ber. **64**, 2793 (1931).
[5]) Rasenack, Dissertation Rostock 1928.

die für die Oxysäuren I vorbehalten waren. Ebenso wären auch die Formeln für die Säuren III und IV zu vertauschen.

Ich möchte die so versuchsweise angenommenen Formeln durch ein ′ bezeichnen. Die Bildung der Oxysäuren aus den Aminosäuren würde dann im Gegensatz zu der bisherigen Annahme wie folgt zu formulieren sein:

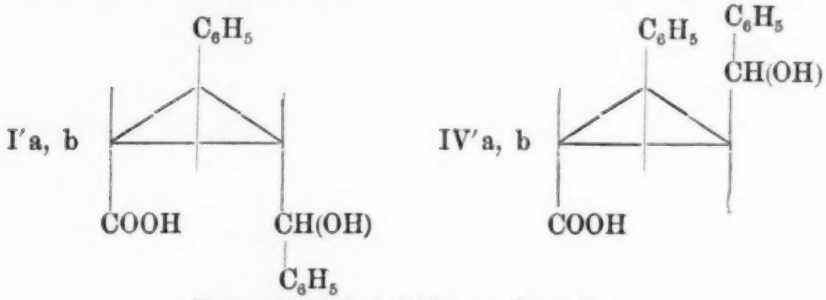




Entspricht den bisherigen Formeln

Ia, b IVa, b

Die aus diesen drei Säuren entstehende lactonbildende Oxysäure, die mit II′b zu bezeichnen wäre, hätte obige Konfiguration, die aus der δ-Säure daneben noch gewonnene, nicht lactonbildende Oxysäure, müßte mit III′a bezeichnet werden und entspräche der zweiten Formel. Die Formeln der Oxysäuren I′a, b und der Oxysäuren IV′a, b wären dann folgende:



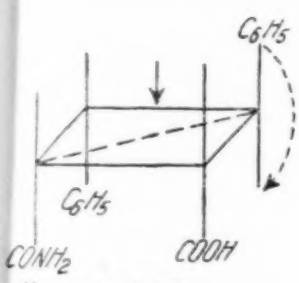
Entspricht den früheren Oxysäuren

IIa, b IIIa, b

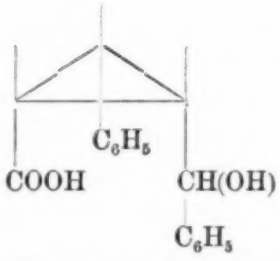
Aus der α- und γ-Truxillsäure sind auch nach der neuen wie nach der alten Annahme[1]) wegen ihres unsymmetrischen Baues und der Möglichkeit, an zwei verschiedenen Stellen bei der Ringverengerung aufgespalten zu werden, eventuell alle acht Oxysäuren zu erwarten. In der Tat sind ja bei beiden Säuren mehrere Oxysäuren beobachtet worden.

Man sieht, daß auf diese Weise die Ringverengerung der verschiedenen Truxill- und Truxinaminsäuren genau so gut erklärt werden kann.

Die neue Annahme hilft aber nicht aus den Schwierigkeiten, die sich bei den ζ-Aminsäuren ergaben. Denn wenn bei den anderen Truxinsäuren Umlagerung des Phenyls eintritt, ist sie auch hier anzunehmen. Wir würden daher aus der ζ-a-Aminsäure die Entstehung der Oxysäuren II′a, b bzw. III′a, b, aus der ζ-b-Aminsäure aber die der Oxysäuren I′a, b bzw. IV′a, b erwarten.

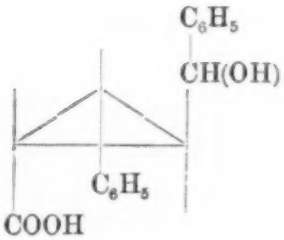


ζ-a-Amidsäure

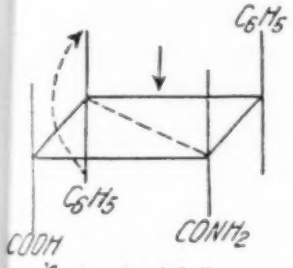


Oxysäuren II′a, b

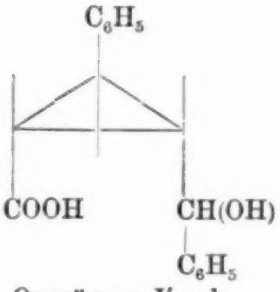
bzw.



Oxysäuren III′a, b

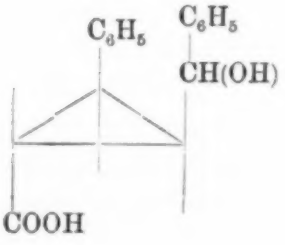


ζ-b-Amidsäure



Oxysäuren I′a, b

bzw.



Oxysäuren IV′a, b

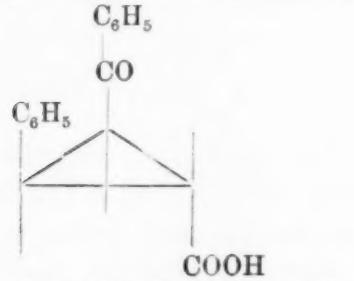
Aus der ζ-b-Aminsäure wird aber die Oxysäure gewonnen, die auch aus der ε-Truxill- und β- und δ-Truxinaminsäure erhalten wird, also Oxysäure II′b und keine Säure I′.

[1]) Stoermer, Schenck u. Pansegrau, Ber. 60, 2574—2575 (1927).

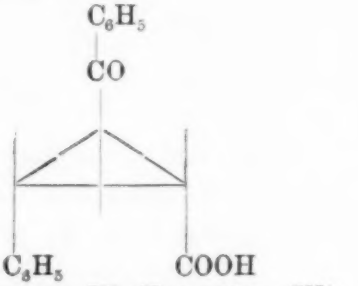
Aus der a-Aminsäure geht aber die aus der γ-Truxillsäure gut zugängliche Oxysäure, die mit I'a zu bezeichnen wäre, aber keine Oxysäure II' hervor. Es stellen sich also bei der Annahme der Umlagerung des Phenyls dieselben Schwierigkeiten ein, als wenn keine Umlagerung vorausgesetzt wird. Eine Vertauschung der Formeln der ζ-a- und ζ-b-Aminsäuren würde aber auch bei der neuen Annahme die Unstimmigkeiten beseitigen.

Bei der Aufspaltung des Ringes mit Eisessig und Schwefelsäure oder den sonst angewandten Reagenzien würde alles genau so verlaufen können, wie auf S. 234ff. beschrieben ist, nur daß an Stelle der alten Bezeichnungen die neuen zu setzen wären. Nach dieser Formulierung würden die mit einem ′ bezeichneten Oxysäuren gerade die entgegengesetzte Acetylsäure liefern, als die ohne ′ bezeichneten. Da wir aber bislang zwischen den beiden acetylierten Säuren nach ihrer Konfiguration nicht entscheiden können, und da ja auch bei der Ringsprengung eine Änderung an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die dann allerdings in jedem Fall erfolgen müßte, nicht ganz ausgeschlossen erscheint, so ist auch hier vorläufig keine Möglichkeit der Entscheidung gegeben.

Naturgemäß müßten auch die Formeln der Ketonsäuren vertauscht werden. Nur die Ketonsäure IV gab aber bei der Reduktion der Ketogruppe die beiden Oxysäuren, Oxysäure IVa und IVb, in annähernd gleicher Menge. Die andern drei Ketonsäuren lieferten dagegen fast ausschließlich nur eine der beiden jeweils möglichen Formen. Es wurde diese Tatsache damit zu erklären versucht, daß sich bei der Ketonsäure IV die Benzoylgruppe isoliert auf einer Seite des Ringes befindet. Der Ketonsäure IV′ würde aber die frühere Formel der Ketonsäure III zukommen, der Ketonsäure III′ aber die bisherige Formulierung der Ketonsäure IV:



Ketonsäure III (Ketonsäure IV′)



Ketonsäure IV (Ketonsäure III′)

Man müßte also bei der Reduktion der Ketonsäure III′ zwei, durch die Lagerung der Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoff der Benzoxylgruppe bedingte, isomere racemische Oxysäuren erwarten, wenn nämlich die Annahme richtig ist, daß gerade die isolierte Lage der Benzoylgruppe die Ursache der Entstehung der beiden Oxysäuren ist, während bei der Reduktion der Ketonsäure IV′ nur eine Oxysäure auftreten dürfte. Die Erfahrung lehrt aber, daß die Säure IV die beiden Formen der Oxysäure liefert. Ihr muß nach der Annahme mithin die Formel der alten Säure IV und nicht die der neuen Säure IV′ zukommen.

Es ist also für eine Änderung der ursprünglich angenommenen Formulierung vorläufig kein Grund vorhanden. Man darf vielmehr schließen, daß bei der Ringverengerung keine Umlagerung der Carboxyl- bzw. der Phenylgruppe eintritt. Die bei der Ringverengerung des Cyclobutanringes aufgehobene Bindung ist also diejenige, die die neue Bindung des Cyclopropanringes vermittelt.

Beschreibung der Versuche

Reduktion der Ketonsäureester mittels Aluminium-isopropylat zu den entsprechenden Oxysäureestern

Isomeres Lacton der 3^c-Benzoxyl-2^c-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure (Lacton Ib)

1,6 g Ketonsäure-I-methylester werden mit dem aus 1 g Aluminium-amalgam und 35 ccm Isopropylalkohol unter Zugabe von etwas Kupferbronze, Quecksilberchlorid und Jod bereiteten Aluminium-isopropylat im Rohr 20 Stunden auf 90 bis 100° erwärmt.[1]) Destilliert man nach dem Öffnen des

[1]) Es wurde Aluminium-isopropylat verwendet und zunächst (Ketonsäure-I-methylester) im Rohr 20 Stunden auf 90—100° erwärmt. Es stellte sich jedoch heraus (Ketonsäure-IV-methylester), daß die Reduktion schon durch bloßes Kochen in etwa 3 Stunden beendet werden kann. Auch die Menge des angewandten Alkoholats ist in dem letzten Versuch wesentlich geringer als in den ersten Versuchen und dürfte sich noch weiter vermindern lassen.

Das verwendete Aluminium (Merck) reagierte, wenn es mit Quecksilber angeätzt war, auch bei Zusatz von Kupferdrehspänen nur äußerst langsam mit dem kochenden Isopropylalkohol. Zusätze von etwas Sublimat und Jod schienen die Reaktion zu beschleunigen. Fügte man an Stelle der Drehspäne etwas Kupferbronze hinzu, so ging die Reaktion in kurzer Zeit zu Ende.

Rohres etwas Isopropylalkohol ab, so kann man durch die Legalsche Probe deutlich das gebildete Aceton nachweisen. Der im Kolben verbleibende Rest wird mit Salzsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Einengen des Äthers werden 0,75 g Lacton Ib fast ganz rein gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther liegt der Schmelzpunkt bei 168 bis 169°. Da sich aus den Mutterlaugen kein einheitliches Produkt gewinnen ließ, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther der nicht verseifte Anteil ausgeschüttelt. Der Äther enthielt nur eine geringe Menge Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 124,5—125,5° schmilzt und sich durch Mischschmelzpunkt als Isopropylester der Oxysäure IVa erweist.

Aus der alkalischen Lösung werden durch Ansäuern und Ausäthern nichtkrystallisierende Säuren gewonnen, die nach kurzem Aufkochen mit Essigsäureanhydrid, neben einer weiteren Menge Lacton Ib, eine geringe Menge nicht weiter untersuchter Säuren (Oxysäuren IV?) liefern.

9,388 mg Subst.: 28,031 mg CO_2, 4,678 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250,2)	Ber. C 81,57	H 5,64
	Gef. „ 81,46	„ 5,58

Die Oxysäure Ib wird durch kurzes Aufkochen des Lactons Ib mit alkoholischem Kali gewonnen. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert, schmilzt sie bei 171—172° unter Zersetzung.

Mittels Diazomethans wird der bei 171—172° schmelzende Methylester gewonnen. Er ist nicht sehr löslich in Äther und geht durch Oxydation mit Chromsäure in den Ketonsäure-I-methylester über, was durch Mischschmelzpunkt sichergestellt wurde.

Umlagerung der Oxysäure Ib in Oxysäure IIIb

0,2 g Lacton Ib werden mit 13 g KOH und 18 ccm Alkohol über kleiner Flamme so lange erhitzt, bis fast aller Alkohol verdunstet ist und die Schmelze einen gelblichen Stich bekommt. Es wird mit Wasser verdünnt und die beim Ansäuern gewonnene Oxysäure IIIb aus Alkohol–Wasser und

dann aus Äther–Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 188—189° unter geringem Perlen. Die Säure gibt mit der bei der Reduktion des Ketonsäure-III-methylesters gewonnenen Oxysäure IIIb keine Depression, wohl aber mit der von Rasenack[1]) erhaltenen vermeintlichen Oxysäure IIIb Depression auf 160°.

Durch Oxydation einer geringen Menge der Oxysäure gelang es, etwas Ketonsäure III, die wegen der geringen Menge jedoch nicht ganz gereinigt werden konnte, zu gewinnen. Durch Mischschmelzpunkt ließ sich aber die Identität erweisen.

Umlagerung der Oxysäure Ib in Oxysäure Ia

Läßt man die Oxysäure Ib 2—3 Tage bei Zimmertemperatur mit etwa 15prozent. Salzsäure stehen, so ist fast alles in Natronlauge unlöslich geworden. Aus Äther–Petroläther gewinnt man reines Lacton Ia, was auch durch Mischschmelzpunkt sichergestellt wurde. Neben dem Lacton Ia findet man in den Mutterlaugen in geringer Menge feine Nadeln, die jedoch nicht weiter untersucht werden konnten.

Isomeres Lacton der 3^c-Benzoxyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure (Lacton IIb)

0,6 g Ketonsäure-II-methylester werden etwa 3 Stunden mit einer Lösung von Aluminium-isopropylat, die aus 0,3 g Aluminium-amalgam und 20 ccm Isopropylalkohol unter Zusatz von etwas Kupferbronze, Quecksilberchlorid und Jod bereitet ist[2]), gekocht. Destilliert man dann einen Teil des Isopropylalkohols ab, so läßt sich das gebildete Aceton deutlich nachweisen. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure und Äther aufgenommen. Beim Einengen des Äthers werden über 0,1 g Lacton IIb sofort in fast reinem Zustande gewonnen. (Mischschmelzpunkt und Überführung in die Oxysäure IIb.)

Die schmierigen Mutterlaugen werden verseift. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird zur Entfernung geringer Mengen Schmieren mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 237.
[2]) Vgl. Anm. 1, S. 241.

bleibt angesäuert einen Tag stehen, dann wird mit Soda und Äther aufgenommen. Beim Ansäuern der Sodalösung wird eine größere Menge schmieriger Säuren gewonnen, die sich jedoch nicht weiter reinigen ließen. Der Äther enthielt eine minimale Menge des Lactons IIa, dessen Reinigung wegen der geringen Menge jedoch nicht völlig gelang. Doch gab das bei etwa 115° schmelzende Produkt keine Schmelzpunktsdepression mit dem reinen Lacton IIa.

Isomere 3^t-Benzoxyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure (Oxysäure IIIb)

Isopropylester. 2,1 g Ketonsäure-III-methylester werden mit dem aus 1 g Aluminium-amalgam unter Zugabe von etwas Kupferbronze, Quecksilberchlorid und Jod und 35 ccm Isopropylalkohol hergestellten Aluminium-isopropylat[1]) 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktion ist dann ganz beendet, da nach dem Abdestillieren des gebildeten Acetons, das mit 25 ccm Isopropylalkohol fast gänzlich übergeht, bei erneutem Zusatz von 20 ccm Isopropylalkohol und abermaligem Kochen während 4 Stunden höchstens noch minimale Mengen Aceton neu entstehen. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure und Äther aufgenommen. Der Äther wird zur Entfernung etwa gebildeter Säuren mit Soda durchgeschüttelt. Nach dem Einengen werden durch Zusatz von Petroläther 1,3 g des reinen Isopropylesters in derben Nadeln gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Äther–Petroläther wird der Schmp. 125,5—126,5° nicht mehr geändert. Aus den Mutterlaugen werden noch über 0,5 g reinen und 0,1 g unreinen Esters gewonnen. Daß Umesterung stattgefunden hat, ergibt sich aus der Analyse und aus der Tatsache, daß der aus der freien Oxysäure mittels Diazomethan gewonnene Methylester bei 104—105° schmilzt. Das Gemisch schmilzt schon bei 97°.

Analyse des Isopropylesters

6,863, 12,126 mg Subst.: 19,575, 34,204 mg CO_2, 4,550, 7,710 mg H_2O.

$C_{20}H_{22}O_3$ (310,3)	Ber. C 77,38	H 7,15
	Gef. „ 77,81, 76,95	„ 7,42, 7,12

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 241.

Oxysäure IIIb. Der Oxysäure-IIIb-isopropylester wird durch Kochen mit verdünntem alkoholischen Kali in einigen Minuten verseift. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung etwa gebildeter Schmieren ausgeäthert und dann mit Salzsäure gefällt. Die aus Alkohol–Wasser und dann aus Äther–Petroläther krystallisierte Säure schmilzt bei 188—189° und gibt mit der durch die Kalischmelze aus Oxysäure Ib gewonnenen Säure keine Depression.

12,613 mg Subst.: 35,195 mg CO_2, 6,981 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,22)	Ber. C. 76,09	H 6,01
	Gef. „ 76,12	„ 6,19

Mittels Diazomethan wird der Oxysäure-IIIb-methylester gewonnen. Aus Äther–Petroläther Schmp. 104—105°.

Erwärmt man Oxysäure IIIb 4 Minuten auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid, so wird der größte Teil der Säure unverändert zurückgewonnen. Nur eine geringe Menge ist unlöslich in Soda geworden.

3^t-Benzoxyl-2^c-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäuren (Oxysäuren IVa und IVb)

2,7 g Ketonsäure-IV-methylester werden 3 Stunden mit dem aus 1 g Aluminium-amalgam und 40 ccm Isopropylalkohol bereiteten Aluminium-isopropylat gekocht.[1]) Nach dieser Zeit ist die Reduktion beendet, da nach dem Abdestillieren des gebildeten Acetons durch abermaliges Kochen mit frischem Isopropylalkohol kein Aceton mehr nachgebildet wird. Nachdem der größte Teil des Isopropylalkohols abgetrieben ist, wird mit Salzsäure und Äther aufgenommen. Der Äther wird mit Soda von etwa gebildeten Säuren getrennt und eingedunstet.

Der ölige Rückstand wird aus Äther–Petroläther krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt die erste Fraktion bei 103—112°. Es hinterbleibt eine größere Menge Öl (3). Die erste Krystallisation wird nochmals umgefällt. Es werden wieder Krystalle (1) und wieder ein nicht erstarrendes Öl (2) erhalten.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 241.

Alle drei Fraktionen werden einzeln in der Hitze kurze Zeit mit alkoholischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden mit Wasser verdünnt und ausgeäthert.

Die Ätherlösungen (1) und (3) enthalten etwas unverseiften Isopropylester der Oxysäure IVa.

Aus der Alkalilösung (1) wird die Oxysäure IVa gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Äther–Petroläther wird sie in verfilzten Nadeln vom Schmp. 152—153° gewonnen. Gesättigt gegen Permanganat in Sodalösung.

Aus der Alkalilösung (3) wird die Oxysäure IVb gewonnen. Aus Äther–Petroläther glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 151—152°. Gesättigt gegen Permanganat.

Die Alkalilösung (2) enthält gleichfalls hauptsächlich Oxysäure IVb. Durch wiederholtes Lösen in wenig Äther und Fällen mit dem gleichen Volumen Petroläther gelingt die Reinigung.

Der Mischschmelzpunkt der Oxysäuren IVa und b liegt bei 125°.

Mittels Diazomethan werden die Methylester gewonnen.

Oxysäure-IVa-methylester. Schmp. 125—126°. Mischschmelzpunkt mit dem Isopropylester IVa bei 105°.

8,358, 5,923 mg Subst.: 23,324, 16,725 mg CO_2, 4,954, 3,432 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_3$ (282,23)	Ber. C 76,56	H 6,43
	Gef. „ 76,13, 77,03	„ 6,63, 6,50

Oxysäure-IVb-methylester. Schmelzpunkt der aus Äther–Petroläther gewonnenen feinen Nadeln 82—83°.

5,717 mg Subst.: 16,064 mg CO_2, 3,417 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_3$ (282,23)	Ber. C 76,56	H 6,43
	Gef. „ 76,66	„ 6,69

Oxysäure-IVa-isopropylester. Bei der Reduktion des Ketonsäure-IV-methylesters wegen seiner relativ großen Beständigkeit gegen alkoholisches Kali gewonnen. Aus Äther–Petroläther krystallisiert liegt der Schmelzpunkt bei 125 bis 126°. Identisch mit dem bei der Reduktion des Ketonsäure-I-methylesters gewonnenen, ziemlich schwer verseifbaren Körper. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wird die Oxysäure IVa gewonnen, was auch durch die Überführung in den Methylester besonders sichergestellt wurde.

8,488, 7,414 mg Subst.: 24,047, 20,956 mg CO_2, 5,366, 4,790 mg H_2O.

$C_{20}H_{22}O_3$ (310,28) Ber. C 77,38 H 7,15
Gef. „ 77,29, 77,11 „ 7,07, 7,23

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig werden die Oxysäuren IVa und IVb wieder in die Ketonsäure IV zurückverwandelt. Schmp. 136—137°. Mischschmelzpunkt. Eine Umlagerung hat also bei der Reduktion nicht stattgefunden.

Aufspaltung des Cyclopropanringes der Oxysäuren Ib, IIIb, IVa und IVb mittels Eisessig–Schwefelsäure

Läßt man nach dem schon früher beschriebenen Verfahren[1]) auf die Methylester der Oxysäuren Ib, IVa und IVb bei Zimmertemperatur Eisessig, der pro Kubikzentimeter einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, einwirken, so gewinnt man den Methylester des Acetats der isomeren α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäure vom Schmp. 92°. Durch Mischschmelzpunkt erweist er sich mit dem aus Oxysäure-Ia-methylester gewonnenen Ester identisch.

Unterwirft man dagegen die Oxysäure IIIb derselben Reaktion, so gewinnt man das Acetat der α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäure vom Schmp. 151,5—152,5°. Es ist identisch mit dem aus den Oxysäuren IIa, IIb und IIIa gewonnenen Acetat, was durch Mischschmelzpunkt erwiesen wurde.

Nimmt man aber Oxysäure-IIIb-isopropylester, so wird der entsprechende Isopropylester des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäure gewonnen. Aus Äther–Petroläther derbe Krystalle vom Schmp. 109—110°. Unbeständig gegen Permanganat in Alkohol, besonders bei Gegenwart von Soda.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali wird Dibenzalpropionsäure gewonnen.

Durch katalytische Hydrierung geht der Ester in einen öligen gesättigten Ester über, der bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die α-Benzoxyl-β-phenyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 112—113° liefert. Wegen der geringen Menge der angewandten Substanz gelang es nicht, die Säure völlig zu reinigen.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 234.

Die noch unreine Säure vom Schmelzp. 107—112° schmolz, mit der früher gewonnenen gemischt, erst gegen 111° und gab wie diese ein schwer lösliches Kalisalz. Die Identität dürfte also feststehen.

Analyse des Isopropylesters:

13,919, 12,737 mg Subst.: 38,275, 34,993 mg CO_2, 8,351, 7,608 mg H_2O.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352,30)	Ber. C 74,97	H 6,87
	Gef. „ 75,02, 74,95	„ 6,71, 6,68

Herrn Prof. Dr. Stoermer spreche ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für sein Interesse am Fortgange der Arbeit den herzlichsten Dank aus.

Mitteilung aus dem Laboratorium Gebr. Hepner, Warschau

Untersuchungen über N,N′-substituierte Pyrimidin- und Purin-Derivate

(IV. Mitteilung[1])

5-Substitutionsprodukte der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure

Von **B. Hepner** und **S. Frenkenberg**

(Eingegangen am 25. Juni 1932)

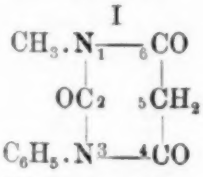
In der ersten Mitteilung[2]) haben wir gezeigt, daß die Einführung von hypnotisch wirkenden Gruppen in die 5-Stellung der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure (I), der ausgeprägte antipyretische Eigenschaften zukommen, zu analgetisch wirkenden Produkten führt.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen haben wir auch die anderen 5-Substitutionsprodukte der neuen Barbitursäure einem Studium unterworfen.

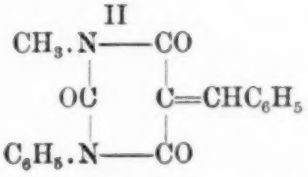
So wurde auf dem üblichen Wege der Kondensation mit Benzaldehyd die 1,3-Methyl-phenyl-5-benzal-barbitursäure (II), mit Diazoniumchlorid das Phenylhydrazon des 1,3-Methyl-phenyl-alloxans (III), durch Nitrosierung die 1,3-Methyl-phenyl-violursäure (IV) gebildet.

Die letzte Verbindung läßt sich nach der vor kurzem von uns beschriebenen Methode[3]) durch gleichzeitige Reduktion und Formylierung in die entsprechende 5-Formylaminoverbindung (V) überführen.

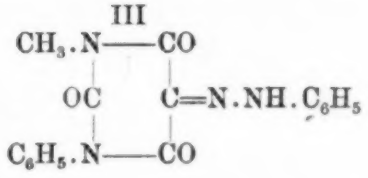
I



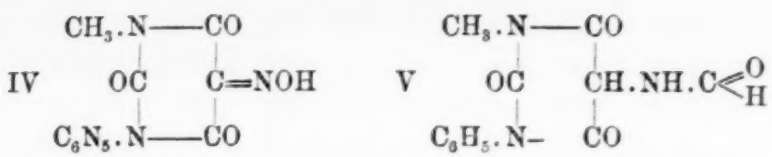
II



III



[1]) B. Hepner u. S. Frenkenberg, Helv. chim. Acta **15**, 533 (1932).
[2]) B. Hepner u. S. Frenkenberg, Ber. **65**, 123 (1932).
[3]) B. Hepner u. S. Frenkenberg, Helv. chim. Acta **15**, 354 (1932).

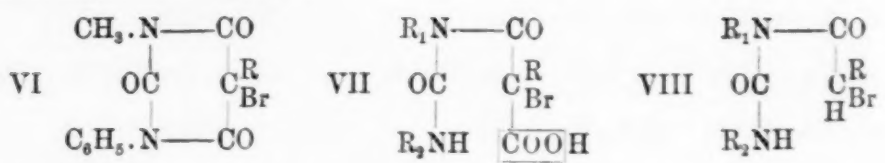


Besonders interessant war jedoch das Verhalten der bromierten Produkte der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure, von denen zwei Reihen — die eine durch Substitution des Wasserstoffes in der 5-Stellung der Methyl-phenyl-barbitursäuren (VI), die andere durch die Addition von Halogen an die 5-Allyl-barbitursäuren (XI) — erhalten wurden.

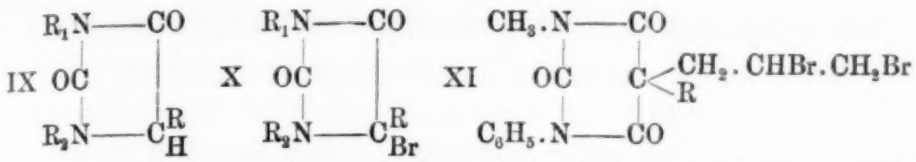
Die Bromsubstitutionsprodukte der monoalkylierten Barbitursäuren erleiden unter dem Einfluß von wäßrigen Lösungen der Alkalien, des Ammoniak- und organischer Amine beim längeren Stehen schon in der Kälte entsprechend schneller in der Wärme unter Bromwasserstoff- und Kohlensäureabspaltung, eine Ringverengerung, die zur Bildung des Hydantoinringes führt.

Wir erklären uns diese Reaktion so, daß zunächst der Barbiturring sich öffnet (VII), und hierauf Kohlensäure abgespalten wird unter Bildung des nichtisolierten Brom-alkyl-acetylharnstoffes (VIII), der dann unter dem Einfluß von Alkalien in das ringgeschlossene Hydantoin (IX) übergeht.

Die einzelnen Zwischenstufen (VII und VIII) des Reaktionsvorganges wurden zwar nicht isoliert, er wird jedoch gestützt durch die Erfahrungen von A. v. Baeyer[1]) und neuerdings von W. Bock[2]). Diese Autoren haben gefunden, daß die Einwirkung von Barytwasser auf 5,5′-Dibrom-barbitursäure oder die Behandlung von Barbitursäure mit Brom–Alkalilauge zur Bildung von Tribromacetyl–Harnstoff unter Kohlensäureabspaltung führt; A. v. Baeyer hat anderseits gezeigt, daß man bei der Behandlung des Bromacetylharnstoffes mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von Bromwasserstoff das Hydantoin erhält.



[1]) A. v. Baeyer, Ann. Chem. **130**, 158 (1864); Ber. **8**, 612 (1875).
[2]) E. Bock, Ber. **56**, 1225 (1923).



Die auf beschriebene Weise hergestellten Hydantoine (IX) können durch Einwirkung von Halogen weitere Monobromsubstitutionsprodukte (X) liefern.

Von der zweiten Reihe der Halogenderivate konnten die Bromadditionsprodukte der 5,5-n-Propylallyl-, Isopropyl-allyl- und Diallylderivate der N,N'-Methyl-phenyl-barbitursäure hergestellt werden.

In vorliegender, sowie in den vorausgegangenen Arbeiten über die N,N'-substituierten Barbitursäuren[1]), wie auch über die N,N'-substituierten Purine[2]) bedienten wir uns des Phenylmethyl-harnstoffs als Ausgangsmaterial. Für die Herstellung desselben wurde eine geeignete Methode in der Entschweflung des Phenyl-methyl-thioharnstoffs mittels Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart einer gerade für die Neutralisation der bei der Oxydation entstehenden Schwefelsäure ausreichenden Menge Alkali gefunden. — Die Bildung des substituierten Thioharnstoffs verläuft glatt auf dem Wege der Kondensation des leicht zugänglichen Phenylsenföls mit Methylamin.

Beschreibung der Versuche

1-Methyl-3-phenyl-benzal-barbitursäure (II)

10 g 1-Methyl-3-phenyl-barbitursäure werden in heißem Alkohol gelöst, mit 5 g Benzaldehyd versetzt und $^1/_4$ Stunde unter dem Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden durch Dekantieren von Alkohol befreit und aus einem Gemisch von Weingeist mit etwas Wasser umkrystallisiert. — Blaßgelbe Krystalle. Schmp. 102—104°. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer, in heißem Alkohol leicht löslich.

4,566 mg Subst.: 11,115 mg CO_2, 1,96 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 66,67	H 4,90
	Gef. „ 66,37	„ 4,77

[1]) Ber. **65**, 124 (1932).
[2]) Helv. chim. Acta **15**, 350, 533 (1932).

1-Methyl-3-phenyl-5-phenylhydrazon-alloxan (III)

2,4 g Anilin werden mit überschüssiger Salzsäure gelöst, worauf die Lösung mit Eiswasser auf 5° C abgekühlt und dann langsam mit einer wäßrigen Lösung von 2 g Natriumnitrit versetzt wird. Der noch kalten Diazoniumchloridlösung setzt man dann unter lebhaftem Rühren eine wäßrige Lösung von 5 g 1-Methyl-3-phenyl-barbitursäure zu. Nach 24 stündigem Stehen fällt das Phenylhydrazon des Alloxans in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags fast theoretischer Ausbeute aus. Das Phenylhydrazon ist in warmem Wasser, in Alkohol und Äther schwer, in Eisessig und Aceton leicht löslich. Man krystallisiert aus Eisessig um und wäscht die Krystalle mit Wasser. Schmp. 210—214°.

2,512 mg Subst.: 0,372 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{17}H_{14}O_3N_4$ Ber. N 17,38 Gef. N 17,06

1-Methyl-3-phenyl-violursäure (IV)

21,8 g 1-Methyl-3-phenyl-barbitursäure werden in Chloroform gelöst und mit 15 g Amylnitrit in 20 g 40 prozent. Alkohol versetzt. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert; sie stellen eine weiße krystallinische Substanz vor, die in Alkohol farblos löslich ist. Schmp. 91° unter Zersetzung. Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

2,534 mg Subst.: 0,357 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{11}H_9O_4N_3 + H_2O$ Ber. N 15,85 Gef. N 16,05

1-Methyl-3-phenyl-5-formylamino-barbitursäure (V)

30 g 1-Methyl-3-phenyl-violursäure werden in einem 3-Liter-Kolben mit 300 g Ameisensäure (d = 1,22) versetzt und durch allmählichen Zusatz von 25 g Zinkstaub reduziert. Man erwärmt dann gelinde unter einem geräumigen Rückflußkühler und stellt, sowie die Flüssigkeit zu sieden beginnt, die Flamme ab. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch und ist mit der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit zu Ende. Man saugt die Lösung auf der Nutsche schnell ab und wäscht den Rückstand dreimal mit Ameisensäure durch. Aus den gesammelten Filtraten wird die Ameisensäure unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom — um Oxydation auszuschließen —,

abdestilliert. Aus dem sirupartigen Rückstand krystallisiert nach dem Versetzen mit wenig Wasser die Formylverbindung aus. Diese wird abfiltriert, mit Aceton ausgekocht und dann mit 70prozent. Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen kanariengelben Krystalle sind in heißem Wasser und in wäßrigem Alkohol leicht, dagegen in absolutem Alkohol und Äther schwer löslich. Sie schmelzen bei 248° unter Zersetzung, die schon bei 226° beginnt.

3,102 mg Subst.: 0,441 ccm N (19,5°, 757 mm).
$C_{12}H_{11}O_4N_3$ Ber. N 16,09 Gef. N 16,53

5-Monobrom-substituierte N,N′-Methyl-phenyl-barbitursäuren (VI)

N,N′-Phenyl-methyl-5-brom-barbitursäure (R = H)

21,8 g (0,1 Mol.) N-N′-Methyl-phenyl-barbitursäure werden in Chloroform gelöst und mit 16 g Brom (0,1 Mol.) tropfenweise versetzt. Das Chloroform wird zuerst auf dem Wasserbad und dann durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert. Der entstandene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie. Die Substanz bildet farblose Krystalle, die bei 161° schmelzen; sie ist in Wasser ziemlich schwer, in Chloroform, heißem Alkohol, heißem Tetrachlorkohlenstoff, sowie in Alkalien leicht löslich.

3,453 mg Subst.: 2,186 mg AgBr.
$C_{11}H_9O_3N_2Br$ Ber. Br 26,93 Gef. Br 26,93

Analog wurden erhalten: 5-Brom-5-n-propyl-N,N′-methyl-phenyl-barbitursäure ($R = C_3H_7$). Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 89°; sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, in Wasser dagegen ist sie fast unlöslich. Von Alkalien wird die Verbindung angegriffen.

3,621 mg Subst.: 2,015 mg AgBr.
$C_{14}H_{15}O_3N_2Br$ Ber. Br 23,46 Gef. Br 23,64

5-Brom-5-isopropyl-N,N′-methyl-phenyl-barbitursäure [$R = CH(CH_3)_2$]

Löslichkeit und Verhalten wie bei dem n-Propyl-derivat. Schmp. 95°.

3,480 mg Subst.: 1,925 mg AgBr.
$C_{14}H_{15}O_3N_2Br$ Ber. Br 23,60 Gef. Br 23,54

Verengerung des Barbitursäureringes zum Hydantoin (VI → IX)

N,N′-Methyl-phenyl-C-isopropyl-hydantoin

(IX; $R = CH(CH_3)_2$)

Die relative Stellung des Methyls und Phenyls zur Gruppe CO des Hydantoinringes wurde nicht ermittelt. 33,9 g (0,1 Mol.) 5-Brom-5-isopropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure werden in heißem Alkohol gelöst, mit 10 ccm konz. Ammoniak versetzt und $^1/_2$ Stunde lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle werden filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50 % der Theorie. Schmp. 170°. Das neue Hydantoin löst sich in viel heißem Wasser, leicht in Chloroform und heißem Alkohol, in kalten Alkalien und Alkalicarbonaten ist es unlöslich, es entfärbt Brom unter Bildung von HBr.

4,972 mg Subst.: 12,235 mg CO_2, 3,01 mg H_2O. — 2,578 mg Subst.: 0,272 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{13}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 67,20	H 6,85	N 12,08
	Gef. „ 67,17	„ 6,74	„ 12,20

C-Brom-C-isopropyl-N-N′-phenyl-methyl-hydantoin

(VI; $R = CH(CH_3)_2$)

23,2 g (0,1 Mol.) C-isopropyl-N-N′-methyl-phenyl-hydantoin werden in Chloroform gelöst und mit 16 g Brom tropfenweise versetzt. Das Chloroform wird zuerst auf dem Wasserbad und dann durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert. Die abgeschiedene Substanz wird abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 90 % der Theorie. Schmp. 127°. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol. Gegen Ammoniak und wäßrige Alkalien ist die Bromhydantoinverbindung sehr beständig.

2,228 mg Subst.: 1,923 mg AgBr.

$C_{13}H_{15}O_2N_2Br$	Ber. Br 25,72	Gef. Br 25,34

Brom-Additionsprodukte der 5-Allylderivate der N,N'-Methyl-phenyl-barbitursäure (XI)

5-Dibrompropyl-5-n-propyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure ($R = C_3H_7$)

1 Mol. 5-Allyl-5-propyl-1-phenyl-3-methylbarbitursäure wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und tropfenweise mit 1 Mol. Brom versetzt. Man destilliert den Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad ab und befreit durch Wasserdampfdestillation von den letzten Spuren des Lösungsmittels. Die ausgeschiedene Substanz wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 118—120°. Die so erhaltene Substanz ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol leicht, in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Triacetin sehr leicht löslich. Ausbeute 90%.

3,004 mg Subst.: 2,400 mg AgBr.

$C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ Ber. Br 34,7 Gef. Br 34,0

5,5-Dibrom-propyl-isopropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure

$\left(R = CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$

Die 5,5-allyl-isopropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure wurde von uns als ölige, im Verlaufe von mehreren Monaten nicht erstarrende Substanz erhalten. Dagegen konnten wir in Tetrachlorkohlenstoff in üblicher Weise eine Brom-Additionsverbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 108° schmilzt, erhalten.

3,218 mg Subst.: 2,625 mg AgBr.

$C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ Ber. Br 34,60 Gef. Br 34,71

5-5-Tetra-brom-dipropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure ($R = CH_2.CHBr.CH_2Br$)

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise aus der 5-5-Diallyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure erhalten. Schmp. 168°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Triacetin leicht löslich. Ausbeute etwa 90% der Theorie.

3,636 mg Subst.: 4,406 mg AgBr.

$C_{17}H_{18}O_3N_2Br_4$ Ber. Br 51,7 Gef. Br 51,6

Die Darstellung des Phenyl-methyl-harnstoffes

Phenyl-methyl-thioharnstoff wird in guter Ausbeute durch Kondensation von 1 Mol. käuflichem[1]) technischem Phenylsenföl mit salzsaurem Methylamin durch Zusatz von wäßriger Alkalilösung erhalten. Das Rohprodukt wird durch Wasserdampf von Senföl befreit. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 112—113°.

Die Entschwefelung des Phenyl-methyl-thioharnstoffs mit Schwermetallsalzen gibt wenig befriedigende Resultate. Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkalien verläuft dagegen glatt.

166 g (1 Mol.) Phenyl-methyl-thio-harnstoff werden in einem geräumigen Gefäß mit 80 g (2 Mol.) Ätznatron in 800 ccm Wasser versetzt und dann mit 420 g (4 Mol.) 30prozent. Wasserstoffsuperoxyd in 3 Liter kaltem Wasser gemischt. Durch Zusatz von eiskaltem Wasser wird dafür gesorgt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches etwa 90° nicht übersteigt. Nachdem die Wärmeentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad. Durch eine Probe mit Quecksilberoxyd überzeugt man sich davon, daß kein Thioharnstoff mehr vorhanden ist. Andernfalls sorgt man durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd und weiteres etwa $^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad für die Vervollständigung der Reaktion. Nach dem Abkühlen werden die abgeschiedenen Krystalle mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 149—150°.

---

[1]) Techn. Phenylsenföl wurde von der Chemischen Fabrik Dr. Theodor Schuchardt, G. m. b. H., Görlitz (Pr. Schlesien) bezogen.